

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ХОРЬЯКОВА НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ  
ПОРОШКОВОЙ МЕДИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Агеев Евгений Викторович

Курск – 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ОБЗОР ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТЯХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ	15
1.1 Электроконтактные материалы из порошковой меди	16
1.2 Антифрикционные изделия на основе порошковой меди	22
1.3 Изделия из дисперсно-упрочненной меди	24
1.4 Формование порошковой меди	29
1.4.1 Статическое прессование в пресс-формах	30
1.4.2 Изостатическое прессование	34
1.5 Прокатка порошковой меди	37
1.6 Спекание заготовок из порошковой меди	40
1.7 Гальванические покрытия на основе меди и варианты улучшения их свойств	44
1.8 Способы получения порошковой меди	51
1.8.1 Механический способ	52
1.8.2 Восстановление оксидов и солей	53
1.8.3 Метод распыления	56
1.8.4 Электролитический способ	59
1.8.5 Цементационный способ	62
1.8.6 Автоклавный способ	63
1.9 Методы получения порошковой меди, пригодные для использования в машиностроении	65
1.10 Технологические особенности получения порошковой меди методом электроэрозионного диспергирования	71
1.10.1 История открытия метода электроэрозионного диспергирования	71
1.10.2 Сущность процесса электроэрозионного диспергирования	73
1.10.3 Рабочие жидкости для получения электроэрозионной порошковой меди	77
1.10.4 Технологические параметры электроэрозионного диспергирования	81
1.11 Обоснование выбора материалов для электроэрозионного	

диспергирования	81
1.12 Выводы по главе 1	84
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	86
2.1 Материалы для электроэрозионного диспергирования	86
2.2 Оборудование, используемое при выполнении исследований	87
2.3 Методики исследования порошковой меди, полученной методом электроэрозионного диспергирования	92
2.3.1 Методика исследования гранулометрического состава	92
2.3.2 Методика исследований формы и морфологии поверхности частиц	93
2.3.3 Методика проведения рентгеноспектрального микроанализа	94
2.3.4 Методика проведения рентгеноструктурного микроанализа	96
2.3.5 Определение насыпной плотности электроэрозионной порошковой меди	97
2.3.6 Определение текучести электроэрозионной порошковой меди	98
2.4 Методики получения и исследования спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	99
2.4.1 Статическое прессование в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди	99
2.4.2 Изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди	100
2.4.3 Спекание электроэрозионной порошковой меди	101
2.4.4 Подготовка к анализу спеченных образцов из порошковой меди	102
2.4.5 Металлографические исследования спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	103
2.4.6 Определение пористости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	105
2.4.7 Определение твердости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	106
2.4.8 Определение электропроводности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	107

2.5 Методики получения и исследования гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди	108
2.5.1 Электролиты и составы, использованные для получения гальванических покрытий	108
2.5.2 Аноды, использованные для получения гальванических покрытий	113
2.5.3 Получение гальванических покрытий	114
2.5.4 Исследование микроструктуры гальванических покрытий	116
2.5.5 Определение шероховатости поверхности гальванических покрытий	116
2.5.6 Определение коэффициента трения и скорости износа гальванических покрытий	119
2.5.7 Определение твердости гальванических покрытий	122
2.6 Выводы к главе 2	122
<b>3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ</b>	124
3.1 Технология получения электроэрозионной порошковой меди из отходов	124
3.2 Результаты исследования электроэрозионной порошковой меди, полученной диспергированием в воде	128
3.2.1 Постановка факторного эксперимента с целью определения оптимальных электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования для диспергирования медных отходов	128
3.2.2 Оценка производительности процесса получения порошковой меди методом электроэрозионного диспергирования в воде	132
3.2.3 Результаты исследования электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой	140
3.2.4 Гранулометрический состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	144
3.2.5 Определение насыпной плотности электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	146
3.2.6 Определение текучести электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	147
3.2.7 Рентгеноспектральный микроанализ частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	147

3.2.8 Рентгеноструктурный (фазовый) состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	150
3.2.9 Форма и морфология частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	151
3.2.10 Прессуемость в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	156
3.2.11 Установление наличия наночастиц в электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	158
3.3 Результаты исследований электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	162
3.3.1 Оценка производительности процесса получения порошковой меди методом электроэрозионного диспергирования в керосине	162
3.3.2 Гранулометрический состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	167
3.3.3 Рентгеноспектральный микроанализ частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	169
3.3.4 Форма и морфология частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	170
3.3.5 Рентгеноструктурный (фазовый) состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	171
3.3.6 Способность к прессованию в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	173
3.3.7 Способность к изостатическому прессованию электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине	173
3.4 Сравнение свойств электроэрозионной порошковой меди, полученной в дистиллированной воде и керосине	173
3.5 Выводы к главе 3	175
4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ	176

4.2 Изостатическое формование и спекание электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	177
4.3 Плотность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	177
4.4 Усредненный элементный состав спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	179
4.5 Морфология спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	181
4.6 Твердость спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	185
4.7 Электропроводность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде	187
4.8 Пористость спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди	188
4.9 Выводы к главе 4	189
5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ МЕДИ	191
5.1 Получение гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди	191
5.2 Исследование микроструктуры гальванических покрытий	195
5.3 Исследование твердости гальванических покрытий	197
5.4 Исследование шероховатости поверхности покрытий	199
5.5 Исследование коэффициента трения и скорости износа поверхности покрытий	200
5.6 Выводы к главе 5	203
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	205
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	208
Приложение А – Акты внедрения в производство	227
Приложение Б – Патенты на изобретение	228
Приложение В – Акт внедрения в учебный процесс	231

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Порошковая медь нашла широкое применение в различных областях машиностроения для производства электроконтактных и антифрикционных изделий. Технологический процесс изготовления спеченных изделий начинается с порошковой меди, от метода получения которой зависят величина и форма частиц, насыпная плотность, химический состав, прессуемость, спекаемость.

Для получения порошковой меди широкое распространение получил электролитический метод, обеспечивающий хорошую чистоту, прессуемость, спекаемость и стабильность свойств. Существенным недостатком получения порошковой меди способом электролиза является его дороговизна, обусловленная высокой энергоемкостью процесса, использованием сложного громоздкого дорогостоящего оборудования, также электродов, для изготовления которых используют рафинированную электролитическую медь марки МО или М1. В связи с этим, одной из актуальных задач является снижение стоимости порошковых материалов и улучшение их качества за счет применения прогрессивных технологических процессов, таких как способ электроэрозионного диспергирования (ЭЭД).

ЭЭД – энергоэффективный процесс, позволяющий получить порошковую медь из отходов, без использования химических реагентов и загрязнения рабочей жидкости и окружающей среды химическими веществами, что значительно снижает стоимость готовых изделий. Кроме того, ЭЭД позволяет получить порошковую медь с содержанием наночастиц, разработка методов получения которых, является одной из важнейших задач современной промышленности. Например, в гальванических покрытиях наночастицы для гальванических покрытий, для наночастицы в электролите присутствуют частица литическ гальванических в виде суспензии тролите и попадают в покрытия публикациях в основном по механизму общий конвективной диффузии с образованием дисперсно-упрочненного уникальный покрытия.

Физические основы явления электроэрозии подробно исследованы и описаны в литературе. Широко признана тепловая теория, основанная на разрушении металла за счет тепловых процессов в зоне искрового разряда. При этом, в литературе свойства образующихся в процессе электроэрозионного диспергирования частиц металла недостаточно освещены, что не позволяет прогнозировать их гранулометрический, химический, фазовый составы и состояние поверхности.

В связи с этим работа, посвященная разработке ресурсосберегающего способа получения пригодной к промышленному применению порошковой меди электроэрозионным диспергированием, а также изучению ее химического и фазового состава, структуры и свойств, возможных областей практического применения, является актуальной.

**Степень ее разработанности.** Выбором рациональных методов получения порошковых материалов занимаются ведущие специалисты, такие как: Андриевский Р.А. [1-2], Анциферов В.Н. [3-4], Антонов М.А. [5], Байрамов Р.К. [6], Бальшин М.Ю. [7-8], Буланов В.Я. [9], Вязников Н.Ф. [10], Грацианов Ю.А. [11], Джонс В.Д. [12], Дорофеев В.Ю. [13], Кипарисов С.С. [14-15], Кохан Л.С. [16-18], Левина В.В. [19], Либенсон Г.А. [20-22], Логинов Ю.Н. [23-24], Мажарова Г.Е. [25], Набойченко С.С. [26], Ничипоренко О.С. [27-28], Номберг Н.И. [29], Федорченко И.М. [30], Раковский В.С. [31], Рожкова Т.В. [32-33] и другие.

Как показывает практика, большинство способов получения порошковой меди обладают существенными недостатками, такими как, энергоёмкость, экологические проблемы (сточные воды, вредные выбросы), высокая стоимость технологического оборудования и сырья, и, как следствие, получаемой порошковой меди.

Изложенное выше подтверждает, что тема диссертационного исследования является актуальной, имеет важное народно-хозяйственное значение и направлена на решение научно-практической задачи получения порошковой меди с низкой себестоимостью, невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса.



**Цель работы.** Разработка ресурсосберегающего способа получения электроэрозионной порошковой меди, пригодной к промышленному применению.

В соответствии с поставленной целью решали следующие **задачи**:

1. Определение оптимальных технологических режимов получения пригодной к практическому применению порошковой меди электроэрозионным диспергированием медных отходов.

2. Исследование химического и фазового состава, структуры и свойств порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием медных отходов в различных средах (вода, керосин): гранулометрического состава, среднего размера частиц, удельной поверхности частиц, морфологии и элементного состава, фазового состава, насыпной плотности, текучести, прессуемости.

3. Исследование влияния свойств рабочей жидкости на свойства порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием медных отходов.

4. Исследование свойств спеченных образцов, полученных из электроэрозионной порошковой меди: плотности, твердости; микроструктуры, элементного состава; электропроводности.

5. Исследование свойств гальванических покрытий, полученных с добавлением наночастиц электроэрозионной меди.

**Научная новизна работы:**

1. Применительно к процессу электроэрозионного диспергирования электротехнической меди марки М1 установлены оптимальные значения энергетических параметров диспергирования, позволяющие управлять производительностью процесса и средним размером частиц порошкового материала.

Отмечено, что оптимальными параметрами процесса электроэрозионного диспергирования отходов меди в дистиллированной воде являются следующие: емкость разрядных конденсаторов – 45,5 мкФ, напряжение на электродах – 220 В, частота следования импульсов – 44...100 Гц.

2. Установлены зависимости между свойствами рабочей жидкости и свойствами медного электроэрозионного порошкового материала, позволяющие управлять составом, структурой и свойствами последнего.

Отмечено, что в кислородсодержащей жидкости (дистиллированной воде) и углеродсодержащей жидкости (керосине осветительном) имеют место различия, а именно:

- по среднему размеру частиц: 24 мкм (вода) и 34 мкм (керосин);
- по удельной поверхности: 0,2 м<sup>2</sup>/г (вода) и 0,08 м<sup>2</sup>/г (керосин);
- по морфологии: электроэрозионная медь, полученная в воде, состоит из частиц правильной сферической формы; электроэрозионная медь, полученная в керосине, состоит из частиц неправильной формы;
- по элементному составу: электроэрозионная медь, полученная в воде, состоит из 99,92 % меди и 0,08 % примесей; электроэрозионная медь, полученная в керосине, состоит из 79,45 % меди, 17,7 % углерода, 2,85 % кислорода;
- по прессуемости: электроэрозионная медь, полученная в воде, прессуется в пресс-формах и изостатически; электроэрозионная медь, полученная в керосине не прессуется.

3. Установлены взаимосвязи между составом, структурой и свойствами электроэрозионной порошковой меди и спеченных изделий, полученных на ее основе, позволяющие добиться необходимого качества последних.

Отмечено, что порошковая медь, полученная методом электроэрозионного диспергирования в углеродсодержащей жидкости (керосине осветительном), не подвергаются спеканию. Свойства спеченных при 900 °С образцов порошковой меди, полученной диспергированием в кислородсодержащей жидкости (вода) следующие: твердость 52,1 HV, плотность 8,25 г/см<sup>3</sup>. Свойства спеченных при 1000 °С образцов порошковой меди, полученной диспергированием в кислородсодержащей жидкости (вода) следующие: твердость 56,1 HV, плотность 8,51 г/см<sup>3</sup>. Элементный состав спеченных образцов порошковой меди, полученной в воде, совпадает с элементным составом порошковой меди, из которой он был получен.

4. Установлены взаимосвязи между концентрацией наночастиц электроэрозионной порошковой меди и свойствами медных гальванических покрытий, позволяющие управлять свойствами покрытий.

Отмечено, что твердость покрытия с наночастицами электроэрозионной меди возрастает с увеличением концентрации наночастиц в электролите. При увеличении концентрации наночастиц электроэрозионной меди с 0,03 до 0,05 г / 100 мл электролита среднее значение твердости медного покрытия с наночастицами электроэрозионной меди увеличивается с 290 HV до 316 HV, что выше значений твердости образца со стандартным медным покрытием на 8,3 % и 15,8 % соответственно.

**Диссертационная работа по тематике, содержанию и результатам соответствует** п. 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой», п. 5 «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды» и п. 10 «Разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством» паспорта научной специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)».

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в исследовании, разработке и апробации технологий получения порошковой меди в дистиллированной воде и керосине с низкой себестоимостью, невысокими энергетическими затратами путем применения экологически чистой технологии электроэрозионного диспергирования и технологий их применения:

– разработан и запатентован способ получения пригодной к промышленному применению порошковой меди электроэрозионным диспергированием медных отходов (патент на изобретение РФ № 2599476);

– разработан и запатентован способ пригодного к промышленному применению медного нанопорошка электроэрозионным диспергированием отходов (патент на изобретение РФ № 2597445);

– разработан и запатентован способ получения медных гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди (патент на изобретение РФ № 2612119).

**Методология и методы исследования.** При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе: грансостав определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoТес» и атомно-силовом микроскопе «SmartSPM»; определение формы и морфологии, рентгеноспектральный микроанализ, исследование элементного состава проводили с помощью электронно-ионного сканирующего растрового микроскопа QUANTA 600 FEG и энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX; определение фазового состава проводили на аналитическом рентгеновском дифрактометре ARL9900 Intellipower Workstation; насыпную плотность определяли по ГОСТ 19440-94; текучесть определяли по ГОСТ 20899-98; изостатическое прессование проводили на прессе «EPSI»; спекание – в высокотемпературной печи «Nabertherm»; механическую обработку спеченных образцов проводили с помощью автоматического высокоточного настольного отрезного станка «Accutom-5» и шлифовально-полировального станка «LaboPol-5»; гальванические медные покрытия получали на гальванической установке L1-210 AS v2; шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью автоматизированного контактного профилометра SURTRONIC 25; металлографические исследования проводили с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа QUANTA 200 3D, растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG, инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51; плотность спеченных образцов определяли с помощью инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51; твердость определяли с помощью микротвердомера «AFFRIDM-8»; электропроводность определяли на цифровом микроомметре DLRO10X; коэффициент трения и скорость износа измеряли на автоматизированной машине трения Tribometer CSM Instruments др.

**Положения, выносимые на защиту**

1. Теоретические и технологические решения, позволяющие получать пригодную к промышленному применению порошковую медь электроэрозионным диспергированием медных отходов.

2. Совокупность результатов экспериментальных исследований свойств порошковой меди, полученной методом электроэрозионного диспергирования медных отходов.

3. Совокупность результатов экспериментальных исследований свойств спеченных образцов, полученных из электроэрозионной порошковой меди.

4. Совокупность результатов экспериментальных исследований свойств гальванических покрытий, полученных с добавлением наночастиц электроэрозионной порошковой меди.

**Степень достоверности полученных результатов.** Обоснованность и достоверность выносимых на защиту научных положений и выводов обеспечиваются принятой методологией исследования, включающей в себя современные научные методы, апробацией при обсуждении результатов диссертации на международных научно-технических конференциях. Это позволило обеспечить репрезентативность, доказательность и обоснованность разработанных положений и полученных результатов. Достоверность теоретических положений и выводов диссертации подтверждена положительными результатами при внедрении в практическую деятельность, отмеченных в подразделе «Реализация результатов работы».

**Реализация результатов работы.** Разработанные технологии апробированы и внедрены в ООО «КВАЛИМЕТ» г. Курск, ООО «Росутилизация46» г. Курск. Результаты исследований используются в учебном процессе при чтении лекций, выполнении лабораторных работ, курсовых и выпускных квалификационных работ со студентами и аспирантами в ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» г. Курск.

**Апробация и реализация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: III Международной научно-практической конференции «Современный материалы, техника и технология» (Курск, 2013, 2016 г.); III Международных научно-практической конференции

«Перспективное развитие науки, техники и технологии» (Курск, 2013-2016 г.); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2014» (Москва, 2014 г.); Международной научно-технической конференции «Физика, электроника и электротехника» (Сумы, 2014 г.); XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов (Курск, 2014); XXXVI Международной научно-технической конференции «Технические науки – от теории к практике» (Новосибирск, 2014 г.); XVI Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015 г.); Международной научно-технической конференции «Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования» (Воронеж, 2015-2016 г.) и др. (более 20 научных конференций).

**Личный вклад автора** заключается в постановке и решении важной научно-производственной задачи, на основе разработанных концепции исследования, идей и целей диссертационной работы. Автором лично выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, выбран комплекс методик для аттестации электроэрозионной порошковой меди и полученных спеченных образцов и гальванических покрытий. Автор принимал непосредственное участие в разработанной методике проведения эксперимента.

**Публикации.** Основные научные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 55 работах, в том числе: 2 монографиях, 4 публикациях в журналах, входящих в международную базу SCOPUS, 14 публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 231 страницу, в том числе, 62 таблицы, 96 рисунков, 6 страниц приложений. Список литературы включает в себя 146 источников.

## 1 ОБЗОР ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ О СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТЯХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ

Порошковую медь широко используют в промышленности, причем области практического применения и номенклатура изделий постоянно растут.

Применение порошковой меди традиционно основано на учете полезных потребительских характеристик меди, для которой характерными являются следующие характеристики [26]:

- высокая электропроводность;
- высокая теплопроводность;
- низкий коэффициент трения;
- повышенная коррозионная стойкость.

Недостатками, ограничивающими сферы применения порошковой меди, являются высокая стоимость ее получения.

Области приктического применения порошковой меди следующие:

- получение электроконтактных материалов (разрывные и скользящие контакты железных дорог и транспорта, автоматические электровыключатели и рубильники, разъемы токопроводящих наконечников дуговой сварки и т.д.) [15, 16];
- получение сердцевины кабелей – медной жилы [16];
- получение антифрикционных материалов для высоконагруженных узлов трения [17];
- получение конструкционных материалов с высокими электро- и теплопроводностью, коррозионной стойкостью и декоративным внешним видом;
- получение пористых и проницаемых мембран (катализаторы и фильтрующие элементы для очистки от взвесей растворов, топлива, смазочных материалов, полимерных материалов и различных газов [19- 21]);
- получение самосмазывающихся покрытий, использующиеся как приработочные в транспортном машиностроении и авиации [22-24].

## 1.1 Электроконтактные материалы из порошковой меди

Электроконтактные материалы – основная область практического применения порошковой меди. К электроконтактным порошковым материалам относятся материалы для производства электропроводящих деталей коммутационных устройств. Все современные машины и аппараты потребляющие или передающие электроэнергию, снабжены электроконтактами. Материал электроконтактных материалов должен иметь термическую, химическую и механическую стойкость, малое электросопротивление. Также электроконтактные порошковые материалы должны обладать высокой теплопроводностью, эрозионной стойкостью при воздействии электрической дуги и сопротивляемостью свариваемости или мостикообразованию при замыкании и размыкании контактов. [1-26].

На сегодняшний день в природе не существует металлов или сплавов, совокупность свойств которых позволяла бы удовлетворить многообразные требования к контактными материалам, предъявляемые разнообразными условиями эксплуатации. Создавать композиционные электротехнические материалы необходимого состава и структуры позволяет порошковая металлургия. Благодаря высокой износо- и эрозионной стойкости, порошковые контактные композиционные материалы более надежны в эксплуатации, по сравнению с литыми на основе меди или серебра [1-26].

Порошковая медь чистотой 99,95 % содержит отдельные частицы, которые могут иметь такие же свойства, как литая медь. Обычной технологией прессования и спекания порошковой меди достигнуть плотности  $8,94 \text{ г/см}^3$  нельзя. Иногда для улучшения свойств, особенно электропроводности контактов, применяют технологию двойного прессования и спекания.

Обычно электропроводность спрессованной и спеченной меди находится в диапазоне 80...90 % IACS (Международный стандарт на отожженную медь). Отметим, что за 100 % IACS принята электропроводность меди в отожженном



состоянии при ее электрическом сопротивлении 0,017241 мкОм, установленная Международной электрической комиссией ИЕС.

В зависимости от применяемой для изготовления контактов композиции используются две технологические схемы их производства [24]:

1. Смешивание исходных компонентов, прессование в изделия необходимой формы и размеров, спекание сформованного изделия при температуре выше температуры плавления легкоплавкого компонента (режим жидкофазного спекания).

2. Холодное прессование в закрытом контейнере порошка тугоплавкого компонента при давлениях, обеспечивающих транспортную прочность заготовки, последующая пропитка каркаса более легкоплавким компонентом в состоянии расплава.

Примеры составов контактных материалов с применением меди приведены в табл. 1.1 [24].

Таблица 1.1 – Химический состав контактных материалов с использованием меди (при среднем содержании компонентов, % )

Cu	Ag	Графит	WC	W
10	90	–	–	–
95	–	5	–	–
20	–	–	80	–
20	–	–	–	80
40	–	–	–	60
60	–	–	–	40
80	–	–	–	20

Контактные материалы группы медь-вольфрам применяются для изготовления воздушных выключателей для передачи больших нагрузок, контактов сварочных аппаратов, высоковольтных выключателей.

Контактные композиционные материалы отличаются от сплавов того же химического состава, тем, что при воздействии дугового разряда на порошковый материал не образуется жидкого слоя расплава и сохраняется твердая фаза тугоплавкого компонента.

Российская компания ОАО «Уралэлектромедь» – крупнейший в мире производитель электролитической порошковой меди. Техническое перевооружение 1991-1993 годов с участием фирмы Pometon (Италия) позволило расширить возможности для экспорта продукции и в сейчас предприятие – крупнейший поставщик электролитической порошковой меди в Европе [34-38]. Производство порошковой меди и цех по производству изделий из порошковой меди находятся на одном предприятии. Это позволяет изменять свойства порошковой порошковой меди под требуемую технологию и свойства изделий.

Выпускаемые высокоточные медные спеченные изделия по областям применения можно разделить на группы (табл. 1.2 [34-38]):

1. Электроконтакты и контактодержатели, токоподводящие шины коммутационных аппаратов. Применяются в автоматических электровыключателях, рубильниках, в разъемных соединениях силовых цепей, сварочной технике, электроподвижных составах и т.д.

2. Заготовки коллекторов из порошковой меди и короткозамкнутые роторные кольца. Используются в электродвигателях, автомобильной и бытовой технике.

3. Антифрикционные спеченные изделия на основе порошковой меди: втулки, подшипники скольжения (медно-графитовые, медно-железографитовые и бронзографитовые).

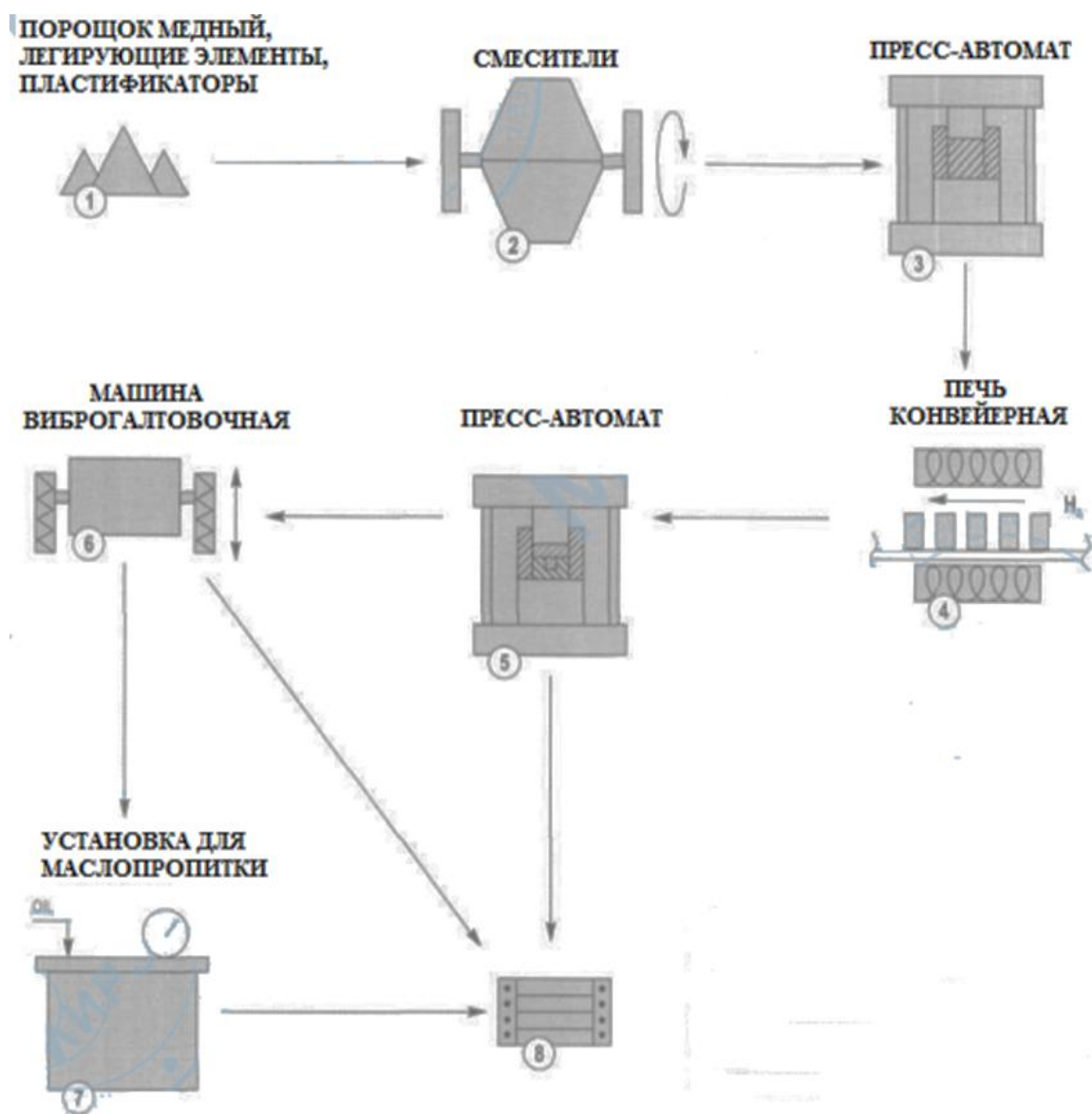
4. Детали для сварочной техники из дисперсно-упрочненной композиционной меди с повышенным ресурсом работы (токоподводящие наконечники для сварки проволочным электродом, электроды для точечной контактной сварки, сопла газовых горелок и жала паяльников).

Производство спеченных изделий происходит по схеме, представленной на рисунке 1.1 [34-38]. Исходные компоненты загружают в смесители для пригото-

ления шихты. Шихта поступает в пресс-автомат для прессования заготовок, а затем в конвейерную печь, где осуществляется спекание. Затем в пресс-автомате осуществляется калибрование, а в виброгалтовочной машине – удаление заусенцев и острых кромок заготовки. Готовая заготовка проходит операции маслопропитки и упаковки.

Таблица 1.2 – Группы высокоточных спеченных изделия из порошковой меди

Группа изделий	Назначение	Область применения	Режим работы
Втулки подшипников скольжения и другие изделия антифрикционного назначения из спеченных медно-графитовых и бронзографитовых композиций	Уменьшение трения сопряженных движущихся деталей, в том числе при невозможности использования смазки	Бытовая техника: холодильники, стиральные машины, пылесосы, кухонные агрегаты, вентиляторы. Автомобилестроение: генераторы, насосы, приводы стеклоочистителей, текстильные, упаковочные, печатные машины	Скорость скольжения V- до 4 м/с. Предельная нагрузка P - 10 МПа
Высокоточные заготовки коллекторов электродвигателей	Скользкий контакт датчиков электрических машин	Коллекторно-щеточная пара для электродвигателей постоянного и переменного тока, применяемых в бытовой технике	Мощность двигателя до 1,25 кВт. Рабочее число оборотов до 50 000 об./мин. Рабочая температура от -50°C - +100°C
Электроконтакты и контактодержатели коммутационных аппаратов	Коммутация постоянного и переменного тока в номинальном режиме и режиме короткого замыкания	В автоматических электро-выключателях, рубильниках, в качестве разъемных соединений силовой цепи сварочных агрегатов, в электроподвижных составах и т.д.	Величина коммутируемого тока – до 400 А. Рабочее напряжение 220-380 В.



1 – исходные компоненты; 2 – приготовление шихты; 3 – прессование заготовок;  
4 – спекание; 5 – калибровка; 6 – удаление заусенцев и острых кромок;  
7 – маслопропитка; 8 – упаковка

Рисунок 1.1 – Схема производства спеченных изделий из порошковой меди

Для скользящих контактов коллекторно-щеточных узлов электрических машин изготавливают заготовки коллекторов электродвигателей и короткозамкнутые роторные кольца (рис.1.2), производимые по ТУ 1990-112-00194429 2003. Физико-механические параметры приведены в табл.1.3 [34-38].

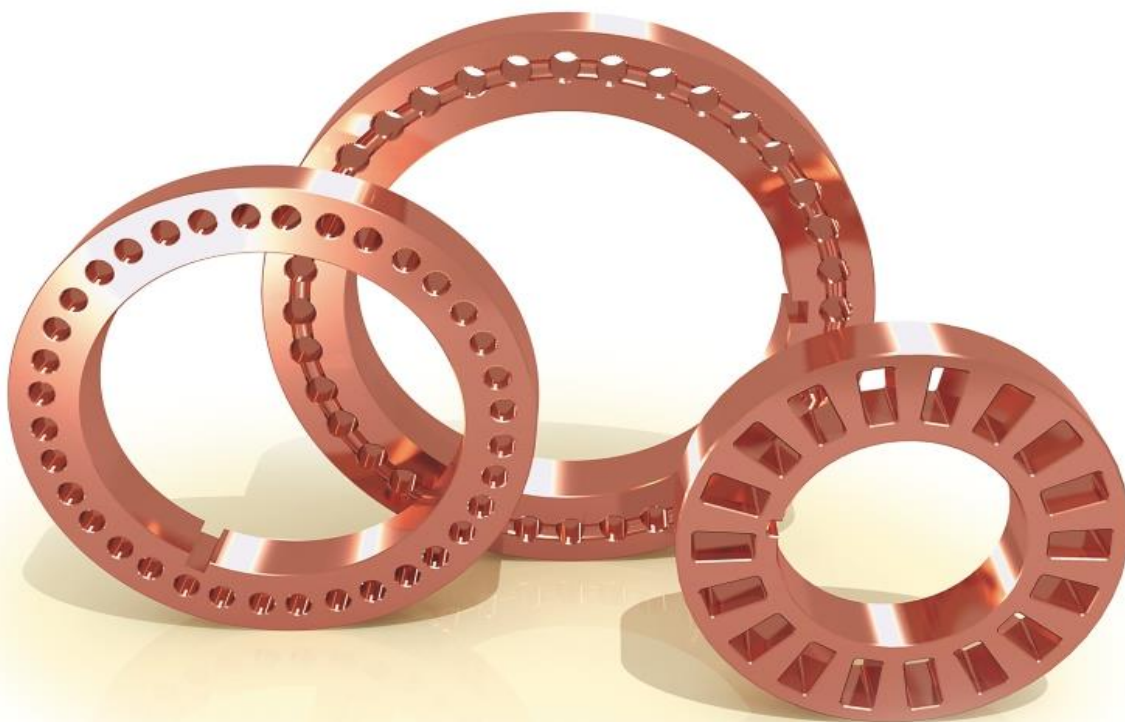


Рисунок 1.2 – Короткозамыкающие кольца электродвигателей

Таблица 1.3 – Физико-механические параметры заготовок коллекторов из порошковой меди

Параметр	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	8,5
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м, не более	2,1·10 <sup>2</sup>

Для коммутации постоянного и переменного тока в номинальном режиме и режиме короткого замыкания изготавливаются электроконтакты и контактодержатели, токоподводящие шины коммутационных аппаратов изготавливают по ТУ 1990-120-00194429 2003 (рис. 1.3). Они применяются в автоматических электровыключателях, рубильниках, в качестве разъемных соединений силовой цепи сварочных агрегатов, электроподвижного состава кроме железных дорог и т.д. Физико-механические параметры заготовок приведены в табл. 1.4 [34-38].

Таблица 1.4 – Физико-механические параметры электроконтактов и контактодержателей

Параметр	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	8,0
Твердость по Бринеллю, НВ, не менее	55
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м, не более	$2,1 \cdot 10^2$

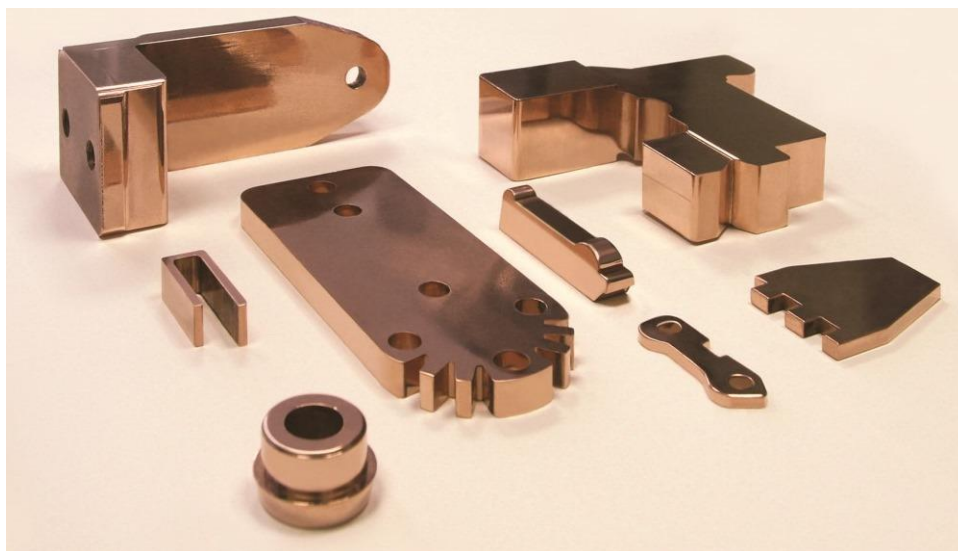


Рисунок 1.3 – Детали и заготовки из электроэрозионной порошковой меди для электроконтактов и контактодержателей, токоподводящих шин коммутационных аппаратов

## 1.2 Антифрикционные изделия на основе порошковой меди

Спеченные материалы на медной основе получили широкое распространение в машиностроении при изготовлении элементов узлов трения: подшипников скольжения, втулок, вкладышей, шайб, подпятников и других изделий. Спеченные изделия на основе меди обладают низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, хорошей прирабатываемостью, высокая теплопроводностью и прочностью. Широкое распространение получили пористые бронзы, легированные свинцом и фосфором, бронзо-графит, биметаллы из стальной полосы с покрытием из бронзы и медно-графитовые композиции. Простую бронзу обычно из-

готовляют из порошковых меди и олова (9-10 % Sn) или же из порошковой бронзы, что предпочтительнее. При прессовании под давлением 300-500 МПа и последующем спекании при 1020-1120 К получают материал с пористостью 15-28 %. Изделия после пропитки маслом успешно заменяют литые бронзовые детали. Пористую бронзу применяют для производства легконагруженных подшипников (скорость скольжения до 1,5 м/с, нагрузка 0,5-1,0 МПа), которые устанавливают в узлах трения приборов, пусковых устройств, часовых механизмов, вентиляторов и т.п.

Бронзо-графитовые материалы содержат кроме упомянутых выше компонентов еще до 4 % графита, выполняющего роль твердой смазки. Бронзо-графит применяется в узлах трения приборов бытовой техники, счетно-решающих машин, радиоэлектронных приборов и т.д.

Для изготовления подшипников применяют также спеченные латуни; их готовят из порошков, содержащих до 40 % цинка, иногда с добавками свинца (до 1,5 %) и фосфора (до 0,8 %). Порошки прессуют и спекают при температурах ниже температуры плавления латуни, контролируя степень возгонки цинка [14]. В результате изменения содержания цинка в изделии изменяются также и его свойства, что ограничивает области применения антифрикционных изделий из латуни. Втулки, подшипники скольжения и другие изделия антифрикционного назначения из спеченных медно-графитовых и бронзографитовых композиций изготавливают по ТУ 1990-121-00194429-2003 (рис.1.4). Они предназначены для уменьшения трения сопряженных движущихся деталей, в том числе при невозможности использования смазки.

Физико-механические параметры заготовок приведены в табл. 1.5 [34-38].

Таблица 1.5 – Физико-механические параметры антифрикционных изделий

Параметр	Значение
Пористость, %	10-20
Твердость по Бринеллю, НВ	15-60
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	6-7



Рисунок 1.4 – Антифрикционные изделия на основе порошковой меди

### 1.3 Изделия из дисперсно-упрочненной меди

Серия гранулированных композиционных материалов различных систем на основе порошковой меди с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами торговой марки ДИСКОМ, предназначена для самых широких областей применения.

Упрочнение медной основы (матрицы) обеспечивается равномерно распределенными в ней механохимически синтезированными нанодисперсными (10...40 нм) тугоплавкими частицами оксидов, карбидов, боридов, нитридов и других соединений, которые образуются в результате твердофазных реакций введенных в матрицу химических элементов между собой и которые не растворяются в матрице вплоть до её плавления.

Такая структура нано-ГКМ ДИСКОМ в совокупности с оптимально подобранными их химическими составами обеспечивает материалам этого класса высокие значения температуры рекристаллизации (800...1000 °С) и жаростойкости, электропроводности (до 95 % от электропроводности меди), а также износостой-



кости, которой способствует также наличие в некоторых типах медных нано-ГКМ ДИСКОМ остаточного ультрадисперсного углерода.

К настоящему моменту разработано около 30 разных типов медных нано-ГКМ ДИСКОМ, которые уже нашли свое применение в различных областях техники как в России, так и за рубежом. Многие типы разработанных медных нано-ГКМ ДИСКОМ изготавливаются на трех российских предприятиях из стандартной порошковой меди и легирующих компонентов (алюминия, титана, хрома, углерода и др.) в виде различных горячепрессованных полуфабрикатов.

Наличие в этих материалах большого количества нанодисперсных и равномерно распределенных частиц, имеющих низкую работу выхода электронов, значительно снижает удельную энергию и температуру на поверхности контакта, что обуславливает существенное увеличение дугостойкости этих материалов. Электроэрозионный износ при этом происходит более равномерный, без локальных выбросов расплавленного металла.

К дисперсно-упрочненным материалам на основе меди применимо внутреннее окисление – способ, используемый преимущественно для получения фазы-упрочнителя в этой группе композитов. Исходным материалом является гомогенный сплав – главный компонент матрицы, содержащий, кроме того, незначительное количество других элементов, которые при внутреннем окислении образуют упрочняющую оксидную фазу. Растворенный вторичный компонент образует оксид, энтальпия которого более отрицательна, чем оксида основного компонента. Вторичными компонентами могут служить неблагородные металлы: Cd, Be, Mg, Al, Si, Th, Y, образующие термодинамические оксиды. Поэтому в благородном металле матрицы должно раствориться достаточное количество кислорода; скорость диффузии кислорода в сплаве должна быть больше, чем растворенных атомов металла [39-40].

Среди возможных вариантов сплавов на медной основе наиболее исследованы сплавы с оксидом алюминия, получаемые механическим легированием, осаждением из раствора и внутренним окислением. При одинаковой прочности

электропроводность дисперсно-упрочненных сплавов выше, чем сплавов, представляющих собой упрочненный твердый раствор.

Исследования в области контактной сварки привели к разработке и внедрению в промышленность перспективного класса дисперсноупрочненных композиционных материалов (ДУКМ) на основе порошковой меди. Испытания показали, что стойкость электродов из ДУКМ в сварочном производстве в несколько раз выше по сравнению с электродами из традиционно применяемых литых бронз.

Преимуществами материала ДУКМ являются [39-40]:

- повышенная твердость и прочность;
- высокая жаростойкость и жаропрочность;
- высокая износостойкость, особенно в условиях скользящего электрического контакта;
- низкая адгезионная способность;
- хорошая механическая обрабатываемость.

ДУКМ позволяют сократить расходы на сварочный инструмент, уменьшить простои оборудования, значительно повысить стабильность процесса сварки и качество сварного шва.

Благодаря наличию мелкодисперсных оксидов и карбидов в структуре ДУКМ жаропрочность материалов повышается на 30-50 % по сравнению с лучшими электротехническими бронзами, что обеспечивает увеличение ресурса работы инструмента и токосъемных устройств. Данный класс порошковой материалов рекомендуется для применения взамен традиционным бронзам, меди М1 и др. Производство изделий из дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе меди происходит по схеме, представленной на рис. 1.5 [39-40].

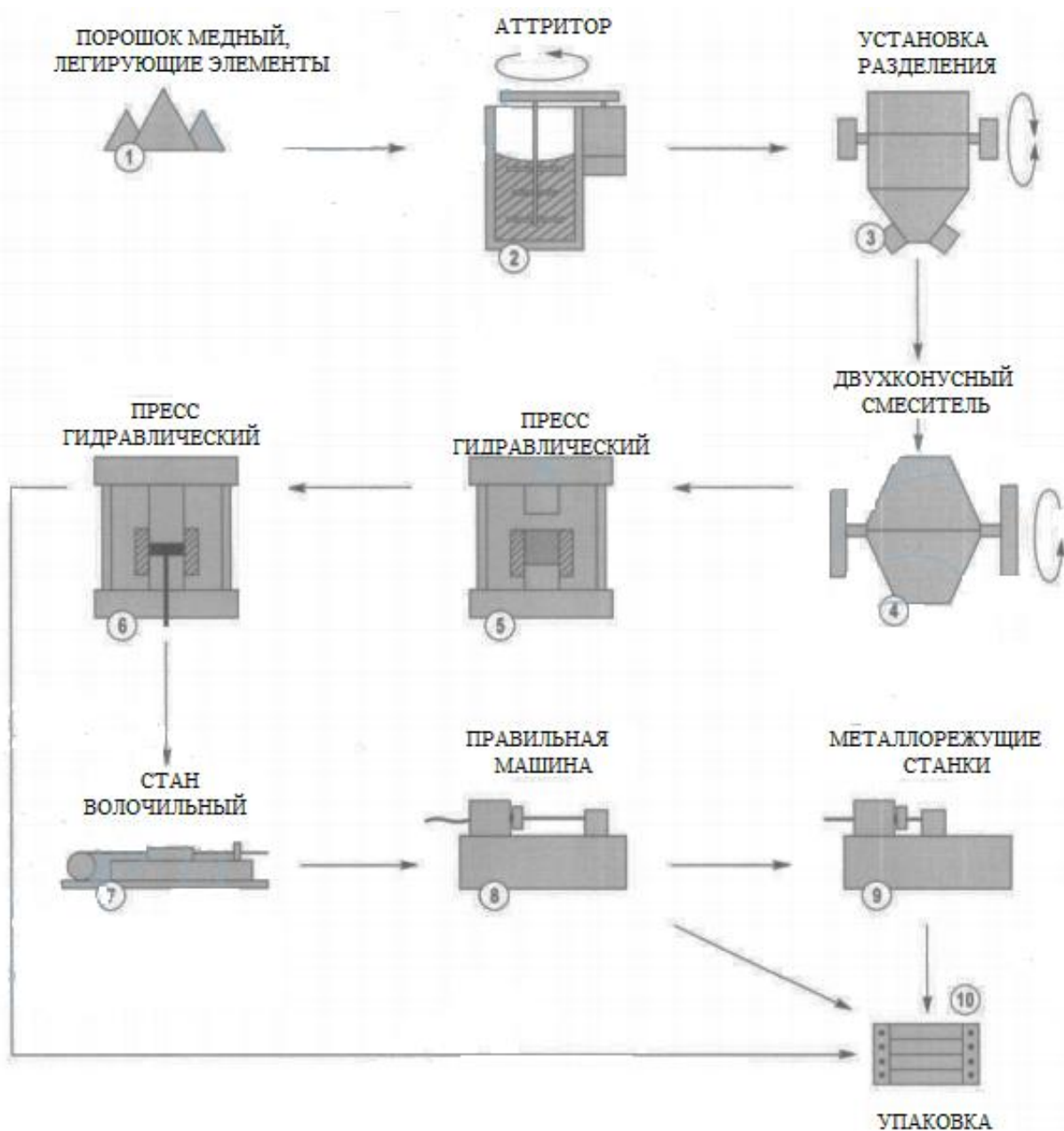


Рисунок 1.5 – Схема производства изделий из дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе меди

Горячепрессованные и тянутые прутки круглого сечения из дисперсно-упрочненной меди изготавливаются по ТУ 7960.001.12905597-95 (рис.1.6). Прутки из дисперсно-упрочненной меди предназначены для изготовления из них методом механической обработки [39-40]: электродов точечной, стыковой, рельефной, а также других видов контактной электросварки; наконечников (мундштуков) для сварки проволочным электродом в среде защитных газов; сопел и мундштуков горелок газовой сварки; износостойких деталей машин.

Свойства прутков круглого сечения из дисперсно-упрочненной меди приведены в табл. 1.6 [39-40].

Таблица 1.6 – Свойства прутков из дисперсно-упрочненной меди

Наименование и значение параметров						
Твердость по Виккерсу HV30 (МПа), (кгс/мм)	Электропроводность (% от эл/пр меди марки М1)	Предел прочности при растяжении (МПа) не менее	Относительное удлинение (%)	Предел прочн при сжатии (МПа) не менее	Относит. деформация при сжатии (%) не менее	Твёрдость после обжига 700 °С, 1 час (МПа), (кгс/мм) не менее
1800-2000 (184-204)	48-50	540 550	7-9	1000	36	1600 (163)



Рисунок 1.6 – Прутки круглого сечения из дисперсно-упрочненной меди

Из дисперсно-упрочненной меди изготовлены токоподводящие наконечники (рис.1.7) и электроды (рис.1.8). Они применяются для сварки проволочным электродом в среде защитных газов и в качестве электродов контактной сварки [39-40], т.к. обладают повышенной твердостью, прочностью, износостойкостью при температурах до 850 °С, низкой средним адгезией к расплавам металлов, к цинку и другим материалам.



Рисунок 1.7– Наконечники  
контактной сварки



Рисунок 1.8 – Электроды  
контактной сварки

#### 1.4 Формование порошковой меди

Формование – процесс получения из порошковой шихты изделия (заготовки) определенной формы и размеров, обладающего прочностью, достаточной для его извлечения из полости формующего инструмента и транспортировки на дальнейшие технологические операции без разрушения. Выделяют формование порошковых материалов с приложением и без приложения внешнего давления [1-26].

В основу классификации методов формования порошковых материалов положены следующие признаки [1-26]: вид формующей среды, характер приложения нагрузки и температура процесса.

По виду формующей или передающей среды выделяют: твердые тела (нижний пуансоны) при статическом прессовании в жестких пресс-формах; жидкости (в том числе расплавы солей и металлов) в процессах гидростатического, гидродинамического или электрогидроимпульсного прессования; газы при газостатическом прессовании; электромагнитное поле при магнитно-импульсном прессовании и т. д.

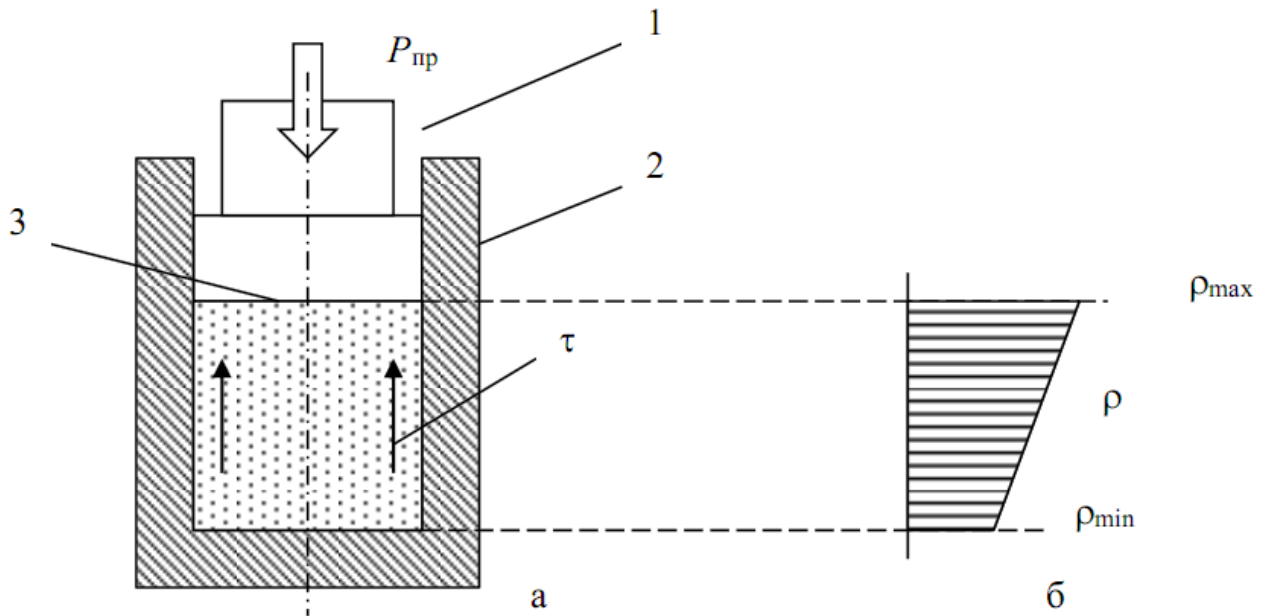
Рассмотрим основные виды формования.

## 1.4.1 Статическое прессование в пресс-формах

Холодное прессование в закрытых пресс-формах – самый распространенный способ формования изделий из порошковых материалов, так как он прост в аппаратном оформлении, характеризуется высокой производительностью, точностью и стабильностью размеров прессовок. [24-26, 41-43].

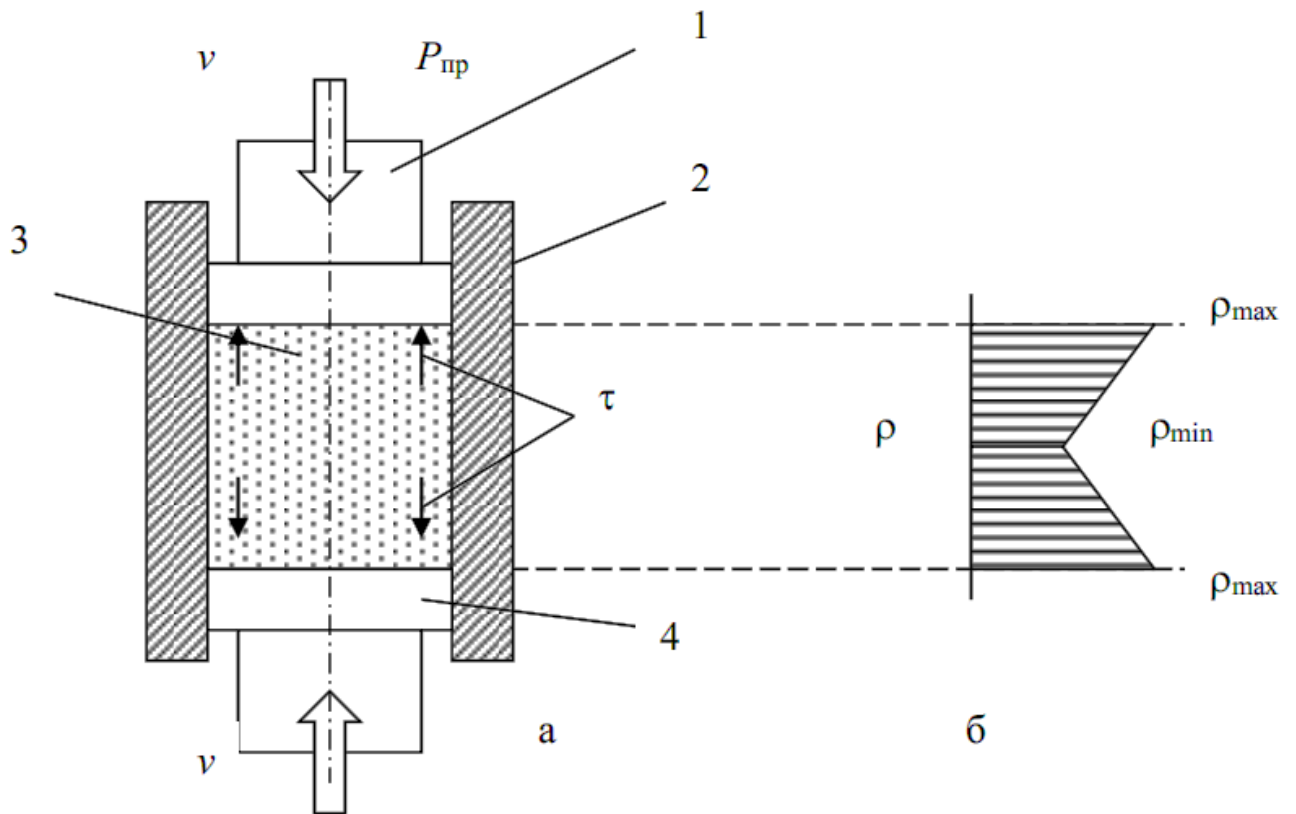
Равномерное распределение плотности по объему прессовки является основным требованием, так как разноплотность прессовок приводит к концентрации напряжений, которые могут вызвать появление трещин, расслоений при прессовании, неравномерную усадку при спекании.

Одностороннее формование характеризуется существенными недостатками, в числе которых уменьшение плотности  $\rho$  по мере удаления порошкового материала от перемещаемого пуансона (рис. 1.9) из-за противодействия напряжений трения  $\tau$  на стенках контейнера [24].



1 – пуансон; 2 – контейнер; 3 – порошковый материал;  $\tau$  – напряжения трения  
Рисунок 1.9 – Схема одностороннего прессования порошкового материала в закрытом контейнере (а) и эпюра распределения плотности по высоте (б)

Для уменьшения вредного воздействия напряжений трения прибегают к схеме двустороннего прессования, при котором взаимному перемещению подвергают верхний и нижний пуансоны (рис. 1.10) при неподвижном контейнере или один из пуансонов и контейнер. В результате удается в два раза сократить длину контактной поверхности, на которой действуют напряжения трения. Как видно из рисунка, максимумы плотности локализуются вблизи контактных поверхностей пуансонов, а минимум располагается посередине высоты. Современные прессы в большинстве своем работают по схеме двустороннего прессования, за счет чего повышается равномерность распределения плотности по высоте заготовки [24].



1 – верхний пуансон; 2 – контейнер; 3 – порошковый материал;

4 – нижний пуансон;  $\tau$  – напряжения трения

Рисунок 1.10 – Схема двустороннего прессования порошкового материала в закрытом контейнере (а) и эпюра распределения плотности по высоте (б)

Необходимое напряжение прессования  $p$  связано с плотностью  $\rho$ , которую необходимо получить в процессе формования.

Выбор давления прессования рекомендован ассоциацией Copper Development Association (Ассоциация содействия развитию промышленности медных сплавов). При формовании изделий из чистой порошковой меди может применяться относительно невысокий уровень напряжений; для порошковых медных сплавов рекомендованные величины давлений приведены в табл. 1.7 [24]. Ограничение верхнего предела напряжения связано с необходимостью удаления через остаточные поры газов и паров воды, которые образуются в результате восстановления оксидов при проведении операции спекания.

Таблица 1.7 – Параметры формования изделий из меди и ее сплавов, рекомендованные ассоциацией Copper Development Association

Тип материала	Компактирующее давление, МПа	Коэффициент уплотнения
Порошковые латуни	414...690	2,4...2,6:1
Бронзовые подшипники	207...276	2,5...2,7:1
Медно-графитовые детали	345...414	2,0...3,0:1
Медные детали	207...248	2,6...2,8:1

Способ прессования порошкового материала в закрытом контейнере может быть использован в варианте горячего прессования. Зависимость плотности различных порошковых медных сплавов от параметров прессования представлена в табл. 1.8 [24].

Группы пористости для меди и медных сплавов (табл. 1.9) установлены для назначения параметров изготовления в зависимости от плотности [24-26]. Пористость определена из расчета плотности компактного материала  $8,9 \text{ г/см}^3$ , характерной для меди в состоянии литья и последующей обработки давлением.



Таблица 1.8 – Влияние параметров горячего прессования на плотность изделий из медных сплавов

Материал	Давление, МПа	t, °С	Время выдержки, мин	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %
Бронза Бр010	278	300	2,5	7,03	79,8
	400	300	2,5	8,40	95,2
	790	300	2,5	8,80	99,8
	157	300	5,0	7,00	82,6
	278	300	5,0	7,10	83,8
Латунь Л65	400	300	5,0	7,50	88,5
	790	300	5,0	8,00	94,4
	157	500	5,0	8,10	95,6
	278	500	5,0	8,25	97,4
	400	500	5,0	8,35	98,4
	790	500	5,0	8,45	99,8
Латунь Л60	790	500	5,0	8,38	99,7
	790	700	5,0	8,38	99,7
Латунь Л55	790	300	5,0	8,19	98,7
	400	500	5,0	8,24	99,3
	790	500	5,0	8,30	100
	1100	800	5,0	8,38	93,1
	400	200	5,0	8,20	92,0
	400	300	5,0	8,40	94,5
Медь	400	400	5,0	8,63	96,8
	400	500	5,0	8,75	98,5
	790	200	5,0	8,77	98,3
	790	300	5,0	8,90	99,6
	790	500	5,0	8,91	99,7
	1575	250	5,0	8,37	94,3
	1575	300	5,0	8,37	99,3
	1575	400	5,0	8,89	99,6

Таблица 1.9 – Группы пористости для порошковых материалов на основе меди

Группа	Пористость, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	25...16	6,7...7,5
2	15...10	7,6...8,0
3	9...2	8,1...8,6
4	< 2	> 8,6

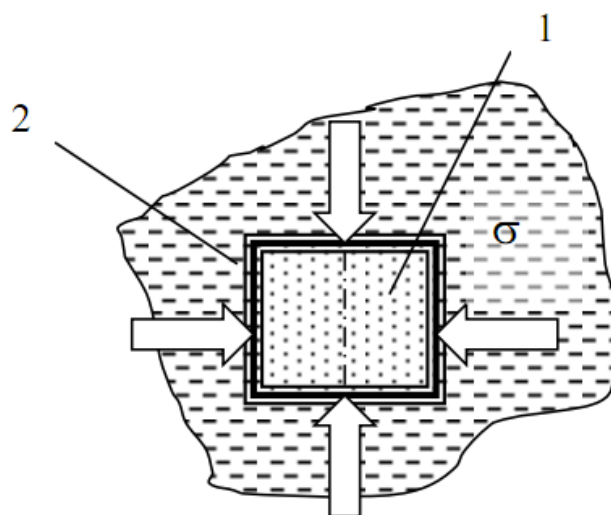
Метод холодного статического прессования в закрытых пресс-формах имеет существенные недостатки, основные из которых связаны с ограничениями размеров, массы и сложности конфигурации прессуемых изделий и с неравноплотностью по объему прессовок. Эффективным способом преодоления данных недостатков является применение изостатического прессования.

#### 1.4.2 Изостатическое прессование

Изостатическое прессование – прессование порошкового материала в эластичной оболочке под действием всестороннего сжимающего напряжения.

При изостатическом формовании на уплотняемый материал оказывается одинаковое давление жидкости или газа со всех сторон (рис. 1.11). Поэтому преимуществом этого способа формования является равномерное распределение плотности. Кроме того, из-за отсутствия напряжений трения на контактных поверхностях снижается общая энергия, необходимая для уплотнения, поэтому напряжения прессования могут оказаться ниже [24-26, 41-43].

Однако при получении заготовок одной и той же плотности оказалось, что напряжение «чистого» прессования не совпадает с напряжением изостатического формования, о чем свидетельствуют графики рис. 1.11 [24].



1 – заготовка; 2 – оболочка

Рисунок 1.11 – Схема гидростатического уплотнения порошковой заготовки давлением жидкости  $\sigma$

Процессы изостатического формования подразделяются на следующие виды [24-26, 41-43]:

1) Гидростатическое формование – формование в котором средой, передающей давление, является жидкость.

2) Квазиизостатическое формование – формование в котором в качестве рабочих сред применяют упругие и пластические вещества.

3) Горячее изостатическое формование – формование в котором в качестве рабочих сред приходится использовать рабочие среды в виде нагретых инертных газов, расплавов металлов и неметаллов.

Различают три стадии прессования [41] (рис. 1.12). На стадии 1 (стадия структурного уплотнения порошкового тела) происходит интенсивный прирост плотности при относительно небольших давлениях. На 1-й стадии происходит интенсивное перераспределение положения частиц внутри объема заготовки, не связанное с пластической деформацией больших объемов материала.

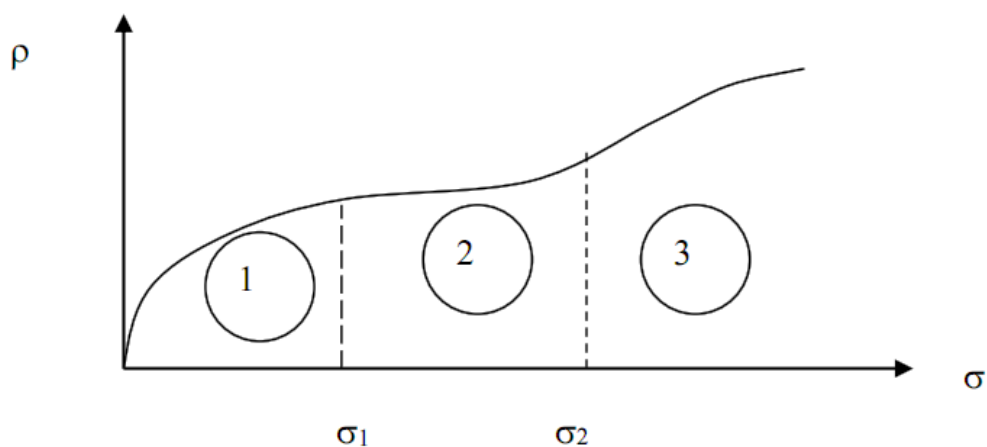


Рисунок 1.12 – Три стадии уплотнения порошкового тела

На стадии 2 прирост плотности затормаживается несмотря на рост напряжений, так как начинается упругая деформация контактных поверхностей частиц, которая не приводит к повышению плотности.

Стадия 3 характеризуется необратимыми деформациями формы частиц и площадок контакта между ними, упругие деформации сменяются пластическими. Протекание этой стадии зависит от сопротивления деформации материала, из которого изготовлен порошковый материал.

Медь характеризуется относительно невысоким значением сопротивления деформации: от 80 МПа в ненагартованном состоянии до 350 МПа в состоянии повышенной нагартовки. Для относительно мягких материалов различие в протекании отдельных стадий уплотнения принято считать не очень существенным. Вместе с тем для меди установлены ориентировочные границы перехода из первой стадии во вторую на уровне  $a_1 = 120$  МПа или относительной плотности  $\rho = 0,63$ ; из второй стадии в третью на уровне  $a_2 = 750$  МПа или относительной плотности  $\rho = 0,90$ .

При осуществлении уплотнения в условиях холодной деформации используются различные конструкции гидростатов – прессов, в которых рабочей средой, передающей давление, является жидкость: вода, эмульсия, масло.

В варианте горячего изостатического прессования используются газостаты – прессы, в которых рабочей средой, передающей давление, служит нагретый инертный газ.

Использование устройств гидростатического и газостатического прессования обходится довольно дорого, поскольку их производительность оказывается меньше, чем производительность прессов-автоматов. Производительность снижается из-за большого времени загрузки-выгрузки заготовок и изделий. Повышения производительности добиваются загрузкой одновременно большого количества заготовок, размещенных в перфорированных емкостях-корзинах. Кроме этого, следует иметь в виду, что заготовки следует изолировать от проникновения рабочей жидкости или газа в поровое пространство, поэтому необходимо применение оболочек, что повышает себестоимость продукции [24-26, 41-43].

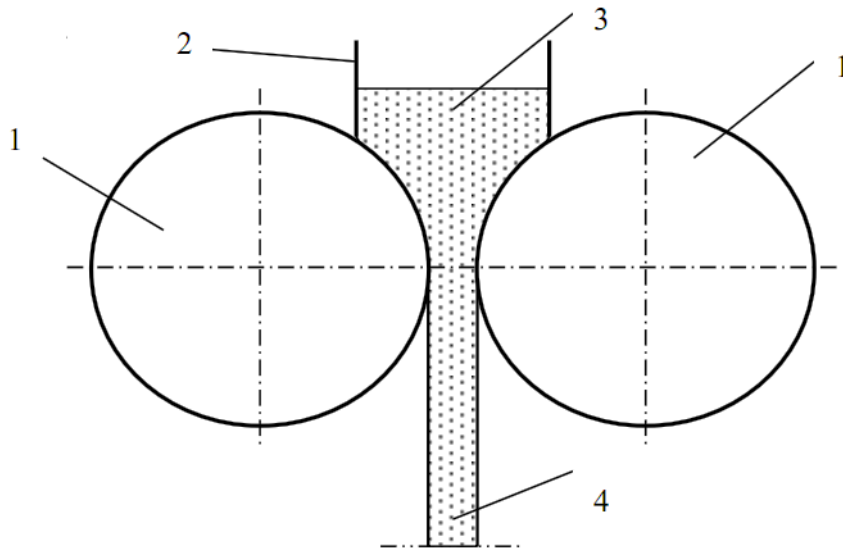
Основная цель, которая ставится при использовании устройств изостатического прессования – добиться наиболее однородного распределения плотности по сечению изделия. При этом могут быть решены и чисто технологические проблемы устранения дефектов, характерных для производства изделий в условиях действия напряжений трения. Среди этих проблем можно отметить следующие: налипание меди на рабочую поверхность инструмента, образование трещин в областях локализации деформаций.

### 1.5 Прокатка порошковой меди

Как способ деформации прокатка является самым производительным методом уплотнения порошковых материалов, поскольку процесс характеризует непрерывность его осуществления (рис. 1.13) [24]. Вместе с тем она обладает двумя существенными недостатками [44]:

– толщина порошковых лент ограничена возможностями захвата и составляет величину до нескольких миллиметров;

– в отличие от формования порошковых материалов в закрытых контейнерах, где удается получить форму готового изделия, при плоской прокатке производится полуфабрикат в виде ленты, который нуждается в последующем раскroe и доведении заготовок до конфигурации готового изделия.



1 – валки; 2 – бункерное устройство; 3 – порошковый материал; 4 – лента

Рисунок 1.13 – Схема процесса прокатки порошковой меди

На прокатку порошковой меди, значительное влияние оказывает скорость вращения валков. Влияние скорости прокатки порошковой меди на параметры прокатки в валках диаметром 85 мм с шириной бочки 90 мм отражено на рис. 1.14 [24].

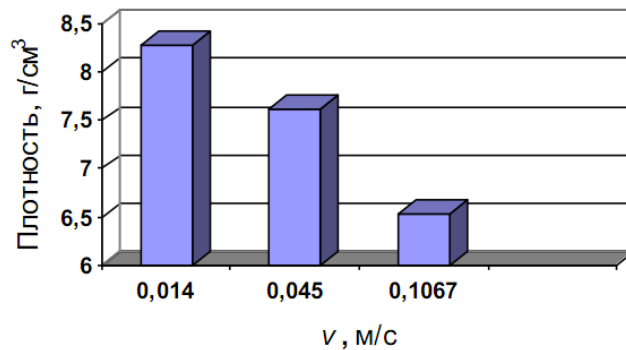


Рисунок 1.14 – Влияние скорости прокатки порошковой меди на плотность получаемой ленты при ее толщине 0,24...0,36 мм

Как видно из диаграммы, наращивание скорости прокатки приводит к уменьшению плотности ленты. Этот эффект объясняется все большим выдуванием из очага деформации частиц и затруднением их поступления в очаг деформации при увеличении скорости вращения инструмента. Дальнейшее увеличение скорости прокатки может привести к появлению разрывов в ленте, такую скорость принято называть верхней критической скоростью прокатки [24, 44].

Нижняя критическая скорость прокатки определяется как минимальная скорость, при которой наблюдается просыпание порошка в зазор между валками до момента его уплотнения. Данные по нижней критической скорости прокатки медного порошка в литературе отсутствуют.

Изменение толщины медного порошкового проката по мере изменения скорости отражено на диаграмме рис. 1.15 [24].

Эффект уменьшения толщины ленты с нарастанием скорости прокатки объясняется теми же причинами, что и эффект уменьшения плотности.

Величина опережения при прокатке порошковых материалов оказывается больше, чем при прокатке компактных металлов. Так, при прокатке порошкового твердого сплава с пластификатором выявлены величины опережений до 16 %.

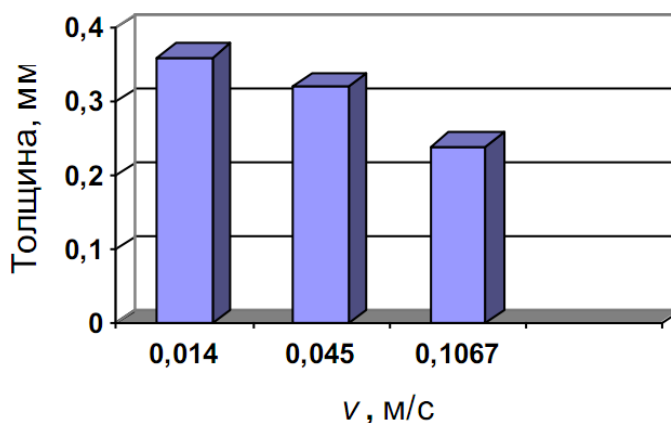


Рисунок 1.15– Влияние скорости прокатки порошковой меди на толщину получаемой ленты

Прокатка порошковой меди не получила такого широкого распространения, как прессование порошковой меди в жестких пресс-формах. Это объясняется тем, что при прокатке получается плоский полуфабрикат, а не готовое изделие. Для получения из плоского полуфабриката готового изделия придется применить дополнительные виды обработки, что усложняет и удорожает производственный процесс в целом.

### 1.6 Спекание заготовок из порошковой меди

Спекание – процесс, при котором происходит превращение брикета, спрессованного из порошкового материала, в прочное поликристаллическое тело с определенной структуре и требуемыми физико-механическими свойствами. Спекание является очень сложным процессом, сопровождающимся удалением адсорбированных паров и газов, восстановлением и диссоциацией окисных пленок, диффузионным перемещением атомов, исправлением дефектов кристаллической решетки, рекристаллизацией, переносом металла через газовую фазу и др. [24-26, 41].

Операция спекания предназначена для повышения уровня связности частиц порошкового материала за счет действия атомных и молекулярных сил притяжения в твердом состоянии с применением нагрева. Металлический порошковый материал отличается от компактного металла большим отношением площади поверхности к объему. Соответственно, поверхностная энергия материала оказывается намного выше. При спекании изменения в форме пор и сокращение их объема приводят к уменьшению уровня поверхностной энергии.

В настоящее время считается, что спекание порошкового материала происходит в три стадии. На первой стадии частицы остаются дискретными. На второй стадии происходит рекристаллизация, а между частицами происходит процесс взаимной диффузии. В течение третьей стадии наблюдается тенденция к сфероидизации изолированных пор, продолжается процесс уплотнения.



Исследователи отмечают также возможность при спекании переноса атомов через газовую фазу, размещенную в пространстве между отдельными частицами. Этот эффект проявляется значительно при наличии оксидов на поверхности частиц и при наличии частиц с низкой температурой кипения и парообразования.

Графики на рис. 1.16 иллюстрируют протекание процесса спекания порошковой меди во времени и в функции температуры [24].

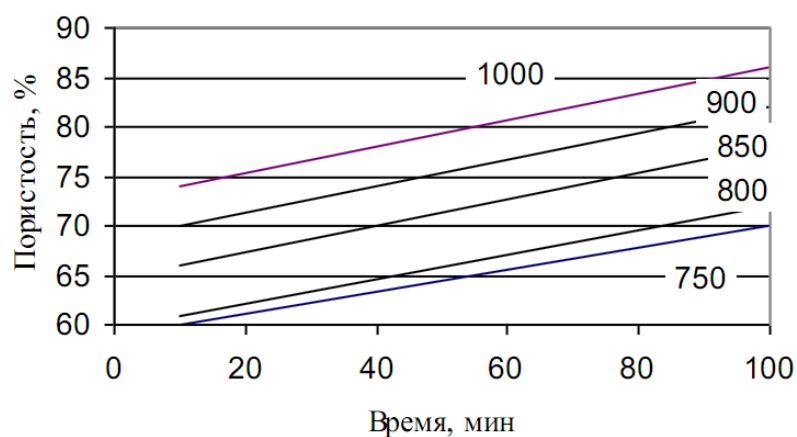


Рисунок 1.16 – Зависимость пористости спрессованного порошка меди от времени и температуры спекания (по данным Copper Development Association)

Кроме параметров времени и температуры на изменение плотности оказывает влияние исходная пористость материала. График рис. 1.17 иллюстрирует это положение применительно к процессу спекания меди [13].

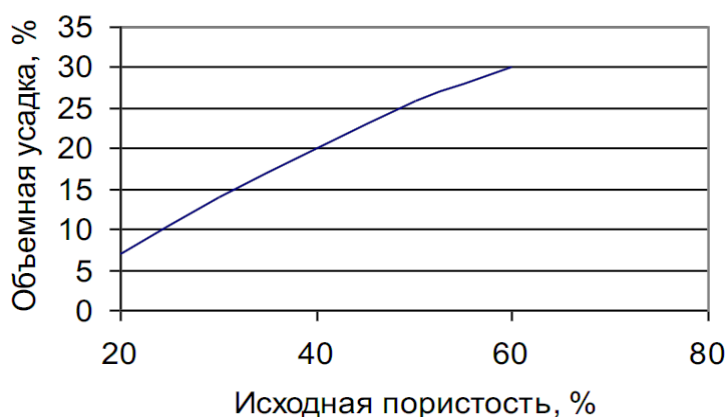


Рисунок 1.17 – Зависимость объемной усадки от исходной пористости брикетов меди при температуре спекания 800°C и времени выдержки 45 мин

Спекание сформованных заготовок из порошковой меди, является твердофазным процессом, так как температура нагрева должна быть ниже температуры плавления металла. Спекание сплавов и смесей порошка меди и цинка происходит сложнее, т.к. цинк находится в состоянии расплава, пока не возникнет новый материал – латунь [41].

При спекании меди и ее сплавов объем заготовки уменьшается, т.е. усадка оказывается положительной. Однако в некоторых случаях наблюдается обратный процесс: увеличение объема заготовки. В системе Cu-Ni по мере повышения содержания никеля в меди усадка сначала уменьшается, а затем происходит увеличение размеров заготовок. Это связано с тем, что коэффициент диффузии меди в никель больше, чем коэффициент диффузии никеля в медь, поэтому в частицах меди образуются дополнительные вакансии, коалесцирующие в поры. [41].

При повышенных температурах меди и компоненты сплава или композиционного материала могут взаимодействовать с воздушной атмосферой, что приводит к появлению оксидов или насыщению материала газами. Поэтому применяют различные методы защит пресс-изделий от такого взаимодействия. Существуют два основных способа защиты: спекание в специальных засыпках и спекание в защитной атмосфере.

Еще недавно большинство технологий было основано на спекании в засыпках как наиболее дешевом способе термической обработки. Сущность приема основана на укладывании пресс-изделий и пересыпании их мелкодисперсным порошком материала засыпки. В качестве таких материалов применяли кварцевый песок, оксид алюминия, графитовую крупку, асбестовую мелочь и другие вещества. Температура плавления засыпки должна быть больше температуры термической обработки, материал засыпки не должен реагировать с порошковым материалом, из которого изготовлено пресс-изделие. Засыпка может быть нейтральной по отношению к спекаемому материалу или может создавать восстановительную атмосферу, например, за счет частичного сгорания углеродсодержащего вещества [24-26].

Применение защитных засыпок преследует также цели разделения пресс-изделий, предотвращения опасности припекания друг к другу и стенкам тары (лодочек, поддонов).

Более современным способом спекания является применение защитных атмосфер. Их состав назначается в зависимости от вида материала с учетом стоимости производства газов (табл. 1.10) [44].

Применение той или иной атмосферы влияет на достигаемое при этом уплотнение. При спекании порошковой меди в восстановительной среде достигается меньшая пористость, чем при спекании в нейтральной атмосфере (рис. 1.18).

Таблица 1.10 – Химический состав и стоимость (С) защитных атмосфер в сравнении с водородом

Газ	ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %								С, %
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Водород	>99,8	<0,2	–	<0,5	–	–	–	–	100
Диссоциированный аммиак	75	–	25	<0,01	<0,02	–	–	–	30...50
Экзогаз	15...16	–	<73,5	–	–	10	<0,5	<1,5	3...10
Эндогаз	38...40	–	38...42	–	–	18...20	<1,0	<1,0	5...20
Конвертированный природный газ	75...76	–	<1	1...1,5	–	22...23	1...2	<0,5	8...10
Азот	–	–	95	–	–	–	–	–	20...30
Оксид углерода	<1	<0,2	–	–	–	97	<2	–	–
Генераторный газ	12...16	<0,2	<48	4...5	–	28...34	4...8	<4,0	–

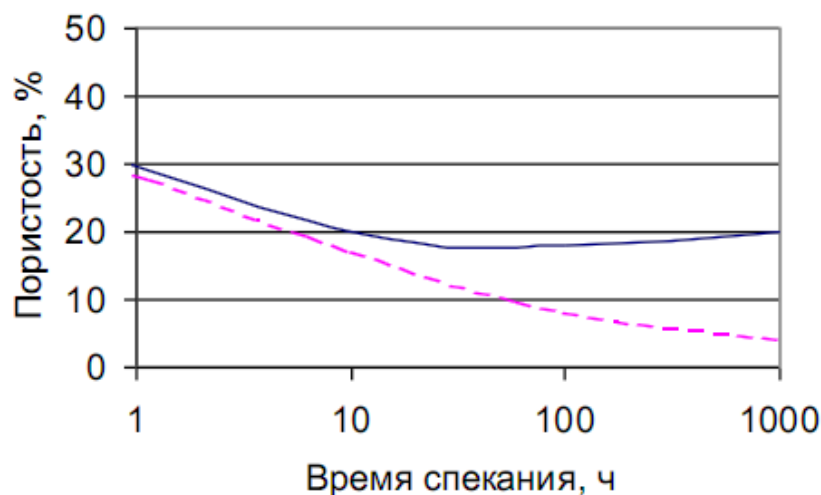


Рисунок 1.18 – Зависимость пористости брикетов из меди от продолжительности времени выдержки при спекании в водороде (штриховая линия) и аргоне (сплошная линия) при 1000 °С и исходной пористости 40 %

Это объясняется химическим взаимодействием восстановительной среды на оксидные пленки, что приводит к реакции восстановления и уничтожению барьеров для диффузионных процессов. Тем самым активизируется миграция атомов к контактным участкам не только в поверхностных слоях частиц, но и в их объеме. Спекание в вакууме по сравнению со спеканием в нейтральной среде начинается при пониженных температурах и приводит к получению более плотных изделий [45].

### 1.7 Гальванические покрытия на основе меди и варианты улучшения их свойств

В настоящее время в машиностроении и других областях промышленности актуальным вопросом является изменение характеристик поверхностных слоев металлических изделий с помощью гальванических покрытий. При этом, медные гальванические покрытия, ввиду уникальных свойств меди, находят широкое применение в декоративно-защитных целях, для улучшения приработки трущихся деталей, уплотнения зазоров, восстановления изношенных поверхностей, защиты инструмента от искрообразования, создания на поверхности металла то-

копроводящего слоя с малым сопротивлением. В последнее время особое внимание уделяется гальваническим покрытиям, содержащим порошки, частицы и наночастицы металлов, которые могут придавать особые свойства нанесенным поверхностям. В связи с вышесказанным, для создания медных гальванических покрытий с новыми свойствами возникает необходимость в получении дисперсных медных порошковых материалов новыми ресурсосберегающими способами [46-57].

Рассмотрим основные свойства медных покрытий. Медные покрытия имеют невысокую твердость – 2,5-3,0 ГПа. Они химически неустойчивы, так как на воздухе окисляются, темнеют, покрываются зеленым толстым налетом углекислых солей. Беспористые медные покрытия защищают сталь от коррозии. В случае доступа влаги и при наличии сквозных пор образуются коррозионные пары, в которых растворимым анодом является стальная основа, поэтому происходит отслоение покрытия и появления язв. Медные осадки пластичны и имеют низкие внутренние напряжения (10-50 МПа) [50, 57]. В качестве самостоятельного покрытия на готовых изделиях медь не применяется, за исключением художественных и некоторых технических изделий, подвергающихся электрохимическому меднению с последующей полировкой или защитой поверхности органическими пленками.

Перечислим основные области применения меди в гальванике [52]:

1. Подслои при нанесении на изделия из стали, из цинковых и алюминиевых сплавов многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий (например, Cu-Ni-Cr). Медь обеспечивает высокую механическую адгезионную прочность покрытий благодаря эффективной диффузии в другие металлы.

2. Улучшение пайки оловянно-свинцовых припоев. Медь имеет повышенную восприимчивость к контакту с низкотемпературными припоями.

3. Местная защита стальных деталей при диффузионных процессах (цементация, азотирование, борирование и др.). Медь предотвращает диффузию соответствующих элементов в основу.

4. Покрытие поверхности заготовок, подвергающихся глубокой вытяжке. Медь обладает высокой пластичностью, что позволяет повысить производительность процесса формообразования деталей.

5. Создание электростатических немагнитных экранов. Медь, как слабый диамагнетик наносится с последующей защитой слоем никеля.

6. Гальванопластика. для наращивания толстых слоев при изготовлении бесшовных трубок сложного сечения, медных сеток, снятия металлических копий с художественных изделий, благодаря возможности получения малонапряженных осадков меди значительной толщины.

Гальванопластика. Благодаря возможности получения малонапряженных осадков меди значительной толщины, медь применяют для наращивания толстых слоев при изготовлении бесшовных трубок сложного сечения, медных сеток, снятия металлических копий с художественных изделий.

Толщина медных покрытий зависит от их назначения (см. табл. 1.11) [50-57].

Медные покрытия получают из сернокислых, борфтористых, кремнефтористых, цианистых и пиррофосфатных электролитов.

Таблица 1.11 – Рекомендуемые толщины медных покрытий

Тип покрытия	Толщина, мкм
Подслой при серебрении и золочении стальных деталей	0,3-0,5
Подслой в многослойных защитно-декоративных покрытиях	9-36
Подслой при пайке	6-36
Слой для снижения переходного сопротивления	9-30
Слой для защиты от цементации, азотирования	До 5
Слой для деталей, подвергающихся глубокой вытяжке	9-24
Слой в гальванопластике	>100

Комбинированные (композиционные) покрытия на основе меди в основном применяются в качестве самосмазывающихся покрытий, в связи с хорошими ме-

ханическими свойствами (повышенной твердостью, износостойкостью и прочностью при высоких температурах).

Покрyтия, содержащие твердые смазки, получают осаждением графита из сульфатных или цианидных электролитов. Они необходимы для деталей подшипников, уплотняющих колец в двигателях внутреннего сгорания, электрических контактов и других фрикционных элементов. Покрyтия меда-графит с содержанием графита до 75 % объема получают при высоких плотностях тока, они быстро изнашиваются при сухом истирании стальным диском, поэтому для улучшения свойств их периодически прессуют. При низких плотностях тока получают покрyтия не требующие последующей обработки, с содержанием графита около 10 объема % [54].

Для получения самосмазывающихся композиционных гальванических покрyтий на основе меди применяют и другие частицы в качестве второй фазы. Изучались свойства композиционных гальванических покрyтий с порошками графита различных марок, дисульфида молибдена, молибденита МВЧ-3 и фталоцианина меди, осажденных из различных электролитов. Содержание электролитов для композиционных гальванических покрyтий (в г/л) приведены в табл. 1.13.

В качестве второй фазы для получения самосмазывающихся композиционных медных гальванических покрyтий применяют и другие частицы. Изучались свойства композиционных гальванических покрyтий с порошками графита различных марок, дисульфида молибдена, молибденита МВЧ-3 и фталоцианина меди, осажденных из различных электролитов. Содержание электролитов для композиционных гальванических покрyтий (в г/л) приведены в табл. 1.12.

Из указанных электролитов получены покрyтия с различным количеством частиц второй фазы, исходная концентрация частиц в суспензиях была одинакова и составляла 100 г/л. Как установки видно из приведенных поверхностью выше данных, рекомендуемые наиболее универсальным наносили электролитом является одно сульфатный.

Таблица 1.12 – Содержание электролитов в композиционных гальванических покрытиях, г/л

Электролит	Графит технический	Графит	Дисульфид молибдена	Фталоцианин меди
сульфатный	4,2-6,2	4,7-5,4	5,2-6,0	2,4-2,7
пирофосфатный	0,3-0,4	0,3-0,5	0,3-5,5	–
этилендиаминовый	0,2-0,3	4,9-5,2	0,4-5,6	–

Одновременно установлено, что с повышением концентрации частиц в электролите до 100-200 г/л улучшается качество покрытия. Это объясняется тем, что при низкой концентрации частицы графита или дисульфида молибдена, попадая на поверхность катода, зарастают электролитической медью, как у основания, так и с вершин и краев. Такой рост покрытия, особенно на крупных частицах, приводит к образованию наростов и микродендритов. В результате образуется покрытие розоватого цвета с шероховатой поверхностью. При увеличении концентрации частиц в процессе перемешивания суспензии отдельные наросты с осадка снимаются и образуются гладкие серые покрытия.

Изучение влияния толщины покрытий на его состав показало, что более тонкие покрытия (1-3 мкм) содержат на 1-2 включений больше, чем более толстые. Предполагают, что это происходит из-за большей начальной концентрации частиц в катодном пространстве, чем в последующее время электролиза.

Таким образом, из электролитов меднения могут быть получены качественные медные покрытия, содержащие до 15-20 объемн.% веществ твердой смазки. От включений графита, дисульфида молибдена и фталоцианина меди, микротвердость покрытий практически не изменялась ( $H_{20} = 92-100$  кгс/мм<sup>2</sup>).

Исследование пористости полученных с добавками медных покрытий показало, что она равна пористости чистых покрытий – 0-1 на 1 см<sup>2</sup>.

Контактная выносливость стали, покрытой указанными композиционными гальваническими покрытиями, определялась на машине МКВ-3 показали пре-



имущества покрытий  $Cu - MoS_2$  и медь-фталоцианин меди сравнительно с традиционными антифрикционными покрытиями или материалами (сплавы индия и галлия, твердые смазки и др.) [54].

При проверке электрических свойств покрытий медь-твердая смазка отличий от свойств чистых покрытий не выявлено. Происходит небольшое увеличение электросопротивления, которое пропорционально объемному содержанию вещества второй фазы независимо от того, является ли оно изолятором или проводником.

Таким образом, установлено, что включением графита, дисульфида молибдена и фталоцианина меди не удалось достигнуть существенного изменения микротвердости, пористости и других физико-механических свойств покрытий. Улучшить физико-механические свойства гальванических медных покрытий может их модифицирование наночастицами и частицами.

Включение наночастиц дает возможность получить покрытия с изменёнными химическими и механическими свойствами, благодаря существенно большей площади поверхности межфазных границ [58-69].

Если на поверхность материала электролитически, лакированием или другим способом нанести наноразмерный слой, возникают наноструктуры. При этом, диспергирование в матрице покрытия наночастиц размером до 500 нм оказывает наибольшее влияние на свойства гальванических покрытий. Покрытия, содержащие частицы с таким размером, обладают повышенными коррозионной и износостойкостью и другими новыми свойствами.

В литературе появляется все больше сообщений о растущем практическом значении гальванических покрытий, модифицированных наночастицами.

Например, улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий можно, если наночастицы в покрытии равномерно распределены по границам зерен. С помощью наночастиц можно осаждать покрытия с антиотражающей, антифрикционной и самоочищающейся поверхностью. Для модификации покрытий пригодны частицы из золота, которые не окисляются и не обладают магнитными свойствами. Диспергированные неорганические наночастицы в серебрянных по-

крытиях решают проблему их потускнения. Наночастицы алмаза введенные в покрытия, способствуют улучшению трибологических свойств. Также с помощью диспергирования наночастиц в покрытия можно увеличивать твердость, смазывающую способность и другие свойства покрытий [58-69]. Влияние наноструктурных добавок на свойства различных покрытий представлено в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Влияние наноструктурных добавок на свойства покрытий [58-69]

Тип покрытия	Влияние наноструктурной добавки на свойства покрытия
Органические покрытия	Значительно улучшается пластичность, антибактериальные свойства и химическая стойкость.
Лаковые покрытия	Повышается стойкость покрытий к царапанию, и коррозионная и химическая стойкость
Золь-гель-покрытия	Обладают повышенной коррозионной стойкостью
Эмалевые покрытия	Эмалевые покрытия с включенными наночастицами из $\text{SiO}_2$ отверждаются при более низких температурах и поэтому могут наноситься на Al. Покрытия с наноразмерными частицами AlTiN значительно улучшают износостойкость инструментов.

Таким образом, использование нанотехнологий в гальванотехнике является актуальным и необходимым, и пользуется повышенным интересом в последнее время.

Однако, широкое распространение нанотехнологий сдерживается из-за высокой стоимости наночастиц и нанопорошков, т.к. для их получения используются дорогостоящие методы, например, для получения нанокристаллических частиц меди (нано порошка), используют метод электроосаждения [58-69].

## 1.8 Способы получения порошковой меди

Необходимость изменения свойств медных порошковых материалов для различных технологий обусловило развитие целого ряда способов их получения. Это, в свою очередь, делает возможным придание изделиям из них требуемых физических, механических и других специальных свойств. Кроме того, метод изготовления порошковой меди в значительной мере определяет ее качество и себестоимость.

К основным методам получения порошковой меди относят следующие: механическое измельчение, восстановление оксидов, распыление, электрохимическое осаждение, автоклавный способ, цементация (табл. 1.14) [26-30].

По объему использования порошковая медь занимает второе место после железа. Из нее изготавливают изделия электротехнического, антифрикционного, конструкционного назначения и пр.

Тот или иной метод получения выбирают с учетом требуемых технологических характеристик порошковой меди. Учитывая тот факт, что любая дополнительная обработка порошковой меди увеличивает ее стоимость и снижает производительность, предпочтительнее получать порошковую медь с необходимыми свойствами непосредственно в стадии основного производства.

Рассмотрим основные способы получения порошковой меди.

Таблица 1.14 – Основные способы производства порошковой меди

Метод	Сущность метода	Сырье	Размер частиц, мкм	Форма частиц
Механическое измельчение	Размол в шаровых и вибромельницах	Катодная медь, бронза	20-400	Осколочная чешуйчатая
Восстановление оксидов	Обработка при 400-700°С, размол, рассев	Окалина, гидратные кеки	10-100	Конгломераты
Распыление водой высокого давления	Диспергирование расплава, сушка, рассев	Высокосортный лом, катодная медь, латунь, бронза	20-400	Округлая, осколочная
Распыление сжатым воздухом	Дробление струи расплава, сушка, рассев	Катодная медь, бронза	50-100	Округлая, сферическая
Электрохимическое осаждение	Электролиз водных растворов	Катодная медь	1-30	Дендритная
Автоклавный	Восстановление при повышенных температурах водородом	Медьсодержащие растворы	10-200	Развитая равноосная
Цементация	Извлечение меди из растворов более активными металлами	Медьсодержащие растворы	5-50	Губчатая

### 1.8.1 Механический способ

Механическое измельчение основано на использовании кинетической энергии движения, реализуемой в рабочем объеме размольного агрегата. Кинетическая энергия создает механические напряжения в кристаллитах размалываемых тел, которые приводят к разрушению обрабатываемого материала. Возникающие микро- и макротрещины в частицах способствуют их разрушению и повышению дисперсности материала.

Механическое измельчение литой меди и ее сплавов применяют для получения порошковых меди и бронзы. Чушку металла обрабатывают на станке, и получают стружку. Стружку или размалывают в шаровой мельнице, или подвергают вибропомолу. С целью препятствия коагуляции частиц, распыления материала и интенсификации процесса, размол ведут в жидкой среде. Механическое измельчение позволяют получить порошковую медь с неправильной формой частиц, большой насыпной плотностью и мало развитой поверхностью. Учитывая вышесказанное, обработку порошковой меди в шаровой мельнице часто используют для повышения ее насыпной массы [26-30].

К достоинствам механического измельчения относят тот факт, что он технологически и аппаратурно прост и доступен. Механическое измельчение имеет низкую производительность и большие трудозатраты, поэтому не применяется для получения крупных партий порошковой меди [45]. Порошки, используют для производства красок и катализаторов.

### 1.8.2 Восстановление оксидов и солей

Метод восстановления основан на твердофазном взаимодействии кислородсодержащих соединений или солей меди с реагентом-восстановителем [14-15].

Исходным сырьем для получения порошковой меди восстановлением являются отходы, полупродукты, получаемые при прокатке или волочении меди (окалина), при обжиге сульфидных концентратов (огарки), при очистке технологических растворов от меди (кеки, соли и др.). Медь в них представлена солями (галогенидами, формиатами, солей сульфатами) и кислородсодержащими соединениями (оксидами, основными и кислыми карбонатами, оксалатами).

В качестве восстановителя используют газообразные (водород, монооксид углерода, конверсированный природный газ, диссоциированный аммиак), твердые (графит, древесный уголь и другие углеродсодержащие материалы с незначительным содержанием серы) или комбинированные (например, монооксид

углерода и древесный уголь) реагенты. Более предпочтительны газообразные восстановители, поскольку они меньше загрязняют порошковую медь и более технологичны [45].

Водород является наиболее активным восстановителем, вследствие малых размеров атомов и значительной скорости их диффузии. Водород образует с примесями летучие соединения. Это обеспечивает очистку порошкового материала от примесей.

Схема получения порошковой меди из ее соединений твердофазным восстановлением более три основных стадии: подготовка сырья, восстановление газообразного продукта. При подготовке сырья усредняют его состав, проводят термическую сушку, обезжиривание, доизмельчают материал. В ряде случаев методами химической обработки удаляют балластные примеси.

При восстановлении решают основную задачу – максимальной металлизации материала; одновременно частично удаляют летучие примеси. Показатели восстановления прежде всего зависят от качества подготовки сырья, а также от температуры, типа и расхода газа-восстановителя, аппаратного оформления процесса. Для снижения эксплуатационных затрат целесообразно утилизировать водород из отходящих газов.

При измельчении, расसेве, шихтовке восстановленного продукта получают порошковый материал с требуемыми технологическими свойствами.

Прием твердофазного восстановления используют для получения порошкообразных сплавов или композиций; необходимые компоненты в требуемом соотношении тщательно смешивают и измельчают до достижения однородности конечной шихты.

Свойства порошковой меди (1-3), полученных при различной температуре и продолжительности восстановления окалины, приведены в табл. 1.15 [24].

Наиболее пригодны для получения порошковой меди проходные муфельные печи непрерывного действия с внешним электрообогревом. Равномерное восстановление достигают при толщине слоя материала не более 2-3 см. Произво-

длительность печи зависит от крупности обрабатываемого материала, толщины его слоя, расхода газа-восстановителя, температуры.

Способ получения порошковой меди твердофазным восстановлением оксидов, солей меди газами-восстановителями характеризуется невысокими эксплуатационными затратами, вполне экономичен даже при небольшом масштабе производства, обеспечивает получение порошков с контролируемыми свойствами, в том числе со специальными свойствами (ультратонкие, с губчатой структурой, поликомпонентные и др.). Особенно оправдан этот способ для утилизации отходов производства с последующим использованием порошковой меди в основной технологической схеме [45].

Таблица 1.15 – Свойства порошковой меди, полученной твердофазным восстановлением

Порошковая медь, полученная твердофазным восстановлением	1	2	3
Температура, К	570	770	970
Продолжительность, ч	6,0	4	2
Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	0,95	0,43	0,16
Содержание кислорода, %	0,25	0,14	0,05
Содержание % фракций, мкм:			
более 100	–	2,0	34,0
от 60 до 100	0,2	4,3	15,2
от 40 до 60	9/2	22,4	18,9
менее 40	90,6	71,3	27,8
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,67	2,69	2,83

Недостатками получения порошковой меди твердофазным восстановлением является повышенный расход газа, необходимость развитой системы регенерации, использования чистых сортов сырья.

### 1.8.3 Метод распыления

Получение порошковой меди методом распыления включает подготовку сырья, плавление, распыление расплава и классификацию. При необходимости, технологический процесс могут входить дополнительные операции – отжиг или другая химико-термическая обработка порошковой меди. Например, при распылении в воду необходимы обезвоживание, сушка и пассивирование [26-30].

При распылении перегретая струя расплава дробится потоками сжатого газа или струями воды высокого давления, конфигурация и направление которых определяются геометрией распыливающего узла. Режим распыления зависит от производительности установки и конечных характеристик порошковой меди [28].

Выбор энергоносителя и его параметры определяются требованиями, предъявляемыми к порошковой меди.

При использовании воды получают плотные, малоокисленные порошки меди неправильной формы. При необходимости, в воду вводятся пассивирующие добавки, препятствующие окислению порошковой меди при распылении и в процессе последующей обработки. В качестве энергоносителя можно также применять органические жидкости (керосин, смеси глицерина с керосином, отходы переработки нефтепродуктов). Водой или другими жидкостями всегда распыляют в такую же жидкость [28].

Распыление газом проводят как в воздух или газ, так и в воду. При использовании воздуха распыление ведут в воду, вследствие того, что распылительное оборудование меньше по габаритам. Распыление воздухом применяют еще и в тех случаях, когда необходимо получить порошковую медь с частицами неправильной формы.

Распыление в газовую среду нейтральными газами (азотом или аргоном) применяют для получения порошковой меди, в случае, если окисление недопустимо или необходима высокая плотность и сферическая форма частиц. Порошковая медь, распыленная аргоном, в восстановительном отжиге не нуждаются.



Для производства порошковой меди чаще применяют распыление водой. Распыленная порошковая медь, применяется при производстве широкой номенклатуры изделий антифрикционного, конструкционного и электротехнического назначения.

Распыление воздухом в воду применяют для производства порошковой меди и фосфорных бронз со сферической формой частиц, используемых для изготовления пористых и фильтровых изделий. Азот и аргон в качестве распылителя используют для получения порошковой меди сложнолегированных бронз, предназначенных для производства ответственных деталей и наплавки.

Порошковая медь после распыления в воду обезвоживают и сушат. Обезвоживание порошковой меди проводят в центрифугах или аппаратах с принудительным отделением влаги. Сушку проводят при 370-500 К в защитной среде или вакууме. Большинство порошков меди после сушки является готовой продукцией, которая нуждается только в классификации и упаковке. С целью снижения содержания кислорода и повышения пластичности порошковую медь и бронзу подвергают восстановительному отжигу, который так же способствует возрастанию шероховатости поверхности частиц, что улучшает формуемость. Отжиг проводят в течение 1-2 ч в среде водорода, эндогаза или диссоциированного аммиака при температуре 620-670 К для меди и при температуре 670-770 К для бронзы. После отжига получается более или менее твердый спек или губка, которую необходимо размолоть. Медь и ее сплавы относятся к высокопластичным материалам и поэтому их измельчают в вихревой или молотковой мельницах. Размолотую порошковую медь рассеивают по фракциям с помощью вибрационного отсева [26-30].

В некоторых случаях порошковую медь стабилизируют с целью предохранения от окисления. В качестве стабилизирующего состава используют мылонафт, реже – желатин, добавляя его при обезвоживании порошковой меди в пульпу. Порошковая медь после обработки мылонафтом может храниться окисления около 6 мес. Способ производства распыленной порошковой меди

отличается простым аппаратным оформлением и экономически целесообразен [28].

Получение порошковой меди распылением является экономичным и высокопроизводительным методом, который позволяет сообщать порошкам различную форму частиц, насыпную плотность и формуемость. Это достигают применением специализированных распыливающих устройств в сочетании с различными видами энергоносителя (воздуха, воды, инертного газа), из которых наиболее дешевым является вода.

Свойства распыленной порошковой меди, приведены в табл. 1.16 [28].

Таблица 1.16 – Свойства распыленной порошковой меди

Характеристики порошковой меди	Распыленная порошковая медь
<b>1. Химический состав:</b>	
медь	99,55
железо	0,064
углерод	0,02
кислород	0,5
свинец	0,009
<b>2. Насыпная плотность, г/см<sup>3</sup></b>	<b>3,4</b>
<b>3. Текучесть, с<sup>-1</sup></b>	<b>36</b>
<b>4. Содержание фракций (мкм, %) :</b>	
более 200	1,0
от 200 до 160	4,0
от 160 до 100	18,0
от 100 до 71	22,0
от 71 до 56	23,6
менее 56	31,4

Распыленная порошковая медь пригодна для изготовления большинства деталей общемашиностроительного назначения за исключением ограниченной номенклатуры деталей электротехнического назначения.

Распыленная порошковая медь после отжига пригодна для производства конструктивных электротехнических изделий широкой номенклатуры. Он имеет

хорошие характеристики текучести, уплотняемости и спекаемости, хотя формуется несколько хуже, чем электролитическая порошковая медь.

Стоимость распыленн порошковой меди ниже электролитной порошковой меди.

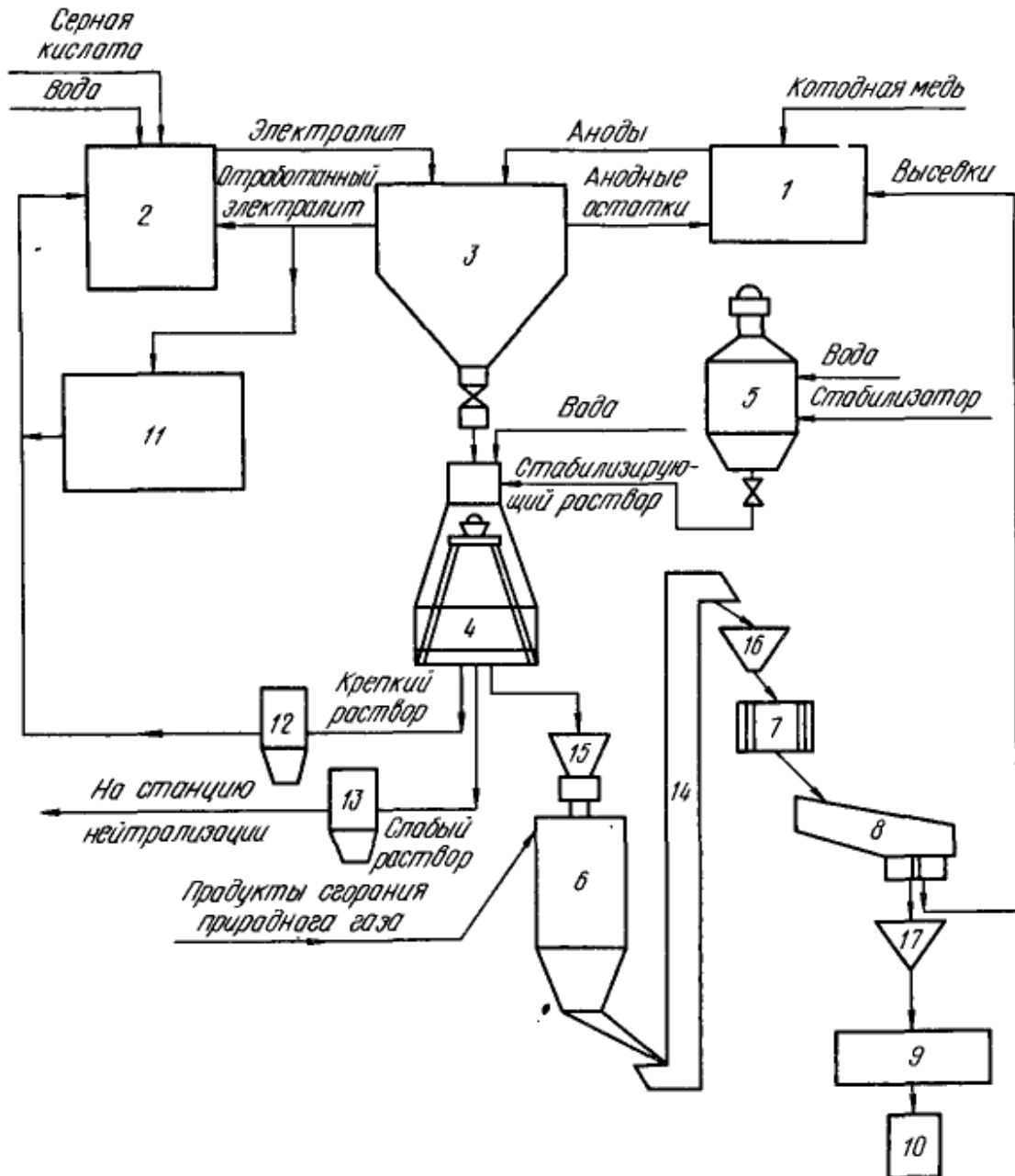
#### 1.8.4 Электролитический способ

Процесс получения электролитической порошковой меди начинается с получения рыхлого осадка меди электролизом. Затем осуществляется его обработка: промывка, стабилизация, сушка, классификация (рис. 1.19). Аппаратурное оформление технологических стадий зависит от масштабов производства [26-29].

Исходным сырьем для электролиза является медь, серная кислота и вода, а для придания порошковой меди специальных свойств в электролит вводят ПАВ и добавки посторонних солей. Осаждение дисперсной меди на катоде происходит в условиях достигнутой предельной плотности тока, при этом потенциал катода смещается на 0,4 В и более в сторону отрицательных значений.

Следовательно, в этих условиях могут осаждаться и другие металлы, например, сурьма, висмут, мышьяк, свинец, никель, а также могут восстанавливаться примеси органического происхождения, содержащиеся в электролите. В связи с этим к исходному сырью предъявляют высокие требования по чистоте.

Порошковую медь получают в электролизерах с растворимыми анодами из электролитически рафинированной меди. Стоимость анодов составляет 75-80 % от себестоимости порошковой меди [26-29]. Высокая чистота электролитической порошковой меди определяется чистотой исходного сырья. Примеси, оказавшиеся в электролите, влияют на физические свойства верхнос порошковой меди (табл.1.17) [46].



- 1 – плавильное отделение; 2 – узел корректирования электролита; 3 – электролиз;  
 4 – промывка, стабилизация и отжатие порошкового материала;  
 5 – приготовление стабилизирующего раствора; 6 – сушка порошкового материала; 7 – измельчение; 8 – классификация; 9 – смешение и упаковка;  
 10 – готовая продукция; 11 – узел регенерации электролита; 12, 13 – ловушки для порошкового материала; 14 – элеватор; 15, 16, 17 – бункеры-накопители порошкового материала

Рисунок 1.19 – Технологическая схема производства электролитической порошковой меди

Таблица 1.17 – Технологические характеристики электролитической порошковой меди

Химический состав, %	ПМС-2	ПМС-1
Медь	99,74	99,76
Железо	0,005	0,001
Свинец	0,002	0,004
Мышьяк	0,0002	0,0003
Сурьма	0,0009	0,001
Сульфат-ион	0,003	0,001
Кислород	0,17	0,07
Углерод	0,056	0,05
Содержание фракций (мкм),%		
от 180 до 300	0,1	–
от 100 до 180	0,2	7,9
от 74 до 100	0,4	18,4
от 44 до 74	12,8	27,6
менее 44	86,5	46,2

Электролизом получают порошковую медь с частицами дендритной формы и развитой поверхностью. К достоинствам электролитической порошковой меди относится хорошая прессуемость, высокая чистота, легкое управление процессом формирования порошкового материала, возможность эффективного воздействия на дисперсность, дендритность, насыпную плотность посредством изменения параметров электролиза. Электролитическим способом получают до 90 % порошковой меди, он незаменим когда требуется изготовить особо прочные порошковой изделия со специфическими свойствами порошка [26-29].

Однако, способ электролиза сравнительно дорог, так как в качестве сырья используют электролитически рафинированную медь, а также необходимы большие затраты электроэнергии, удельная производительность электролизеров значительно ниже, чем у агрегатов при автоклавном способе или способе распыления расплава.

## 1.8.5 Цементационный способ

Цементационный способ основан на восстановлении ионов меди (II) другим металлом, имеющим более электроотрицательный потенциал и образующим растворимую соль. Технологические характеристики порошковой меди, полученной цементационным способом, представлены в табл. 1.18 [26-27].

Таблица 1.18 – Технологические характеристики порошков меди, полученных цементационным способом

Характеристики порошка	Осаждение железом				Осаждение цинком из сульфидных растворов
	из сульфатных растворов		из хлоридных растворов		
	прямое осаждение	с химической доработкой	рядовой	при наложении УЗ	
1. Химический состав:					
медь	99,5	99,7	99,1	99,28	98,7
железо	0,1	0,09	0,23	0,12	0,025
мышьяк	0,002	-	0,004	сл.	0,03
сурьма	0,003	0,05	0,02	0,03	0,062
свинец	0,02	0,014	0,004	0,004	0,04
2. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3-1,5	2,1	1,94	1,67	1,2
3. Содержание фракций (мкм, %) :					
более 100	38,0	6,5	20,0	1,0	42,3
от 100 до 63	25,0	29,1	12,0	5,0	17,0
от 63 до 50	17,0	7,0	15,0	9,0	19,4
менее 50	20,0	57,4	53,0	85,0	15,6

Цементационный способ получения порошковой меди отличается простотой в аппаратном оформлении и в обслуживании. На цементацию

поступают сульфатные или хлоридные растворы меди. Промышленными осадителями в процессе цементации являются железо, цинк, реже никель, кобальт, алюминий.

Используют схемы осаждения меди и последующей доработки осадка до кондиционного порошка или прямого осаждения порошка. В первом случае растворы характеризуются низким содержанием меди, нередко повышенным содержанием взвесей; во втором случае на осаждение поступают специально получаемые концентрированные растворы.

Неизбежное присутствие в цементационных порошках меди металла-осадителя существенно ограничивает сферы их применения. Данный способ представляет интерес для дополнительного извлечения меди из отработанных технологических растворов при условии реализации порошковой меди собственным производством или близлежащим предприятием.

#### 1.8.6 Автоклавный способ

Автоклавный способ получения порошковой меди заключается в обработке концентрированных растворов в герметичных аппаратах при избыточном давлении или газообразного восстановителя при повышенных температурах (400-470 К). Для автоклавного осаждения порошковой меди использовали следующие разновидности восстановителей [26-27]:

- 1) твердые металлы и сплавы, имеющие более электроотрицательный потенциал, чем потенциал иона меди  $2(H)$ , реагенты органического происхождения (древесные опилки, глюкоза и др.);
- 2) жидкие (растворы формальдегида, тиосульфата, гидразина и др. органических соединений);
- 3) газообразные ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ).

Автоклавное осаждение порошковой меди чаще всего осуществляется газообразными восстановителями.

Сырьем для автоклавного осаждения являются нестабильные концентраты, штейны, продукты их обжига, лом, различные осадки, получаемые при очистке технологических растворов от меди и пр. Основное значение в промышленной практике получили схемы, основанные на использовании аммиачных или сернокислых растворов – дешевых и достаточно эффективных растворителей. В мировой практике существует два основных промышленных метода получения порошковой меди автоклавным способом [26]:

1) переработка аммиачного вторичного сырья или цементационной меди по аммиачной технологии с использованием водорода;

2) обработка цементационной меди по сернокислой технологии с более высокой скоростью процесса.

Подготовка сырья включает усреднение по фазовому и химическому составу, обезжиривание вторсырья, удаление экранирующих материалов (например, изоляции, краски), измельчение материала, обжиг, например сульфидных концентратов.

Осаждение порошковой меди автоклавным способом проводят в периодическом режиме. Исходный раствор закачивают в автоклав, нагревают до заданной температуры, подают водород и включают приводы перемешивающих устройств. По окончании цикла осаждения (через 50-70 мин) пульпу порошка охлаждают и затем ее выгружают при работающих мешалках. Полученную пульпу порошковой меди обезвоживают, промывают, сушат, отжигают в токе водорода, измельчают, рассеивают, шихтуют и смешивают.

Технологические характеристики порошковой меди, полученной автоклавным способом, представлены в табл. 1.19 [26-27]. Порошковая медь, полученная автоклавным способом, сопоставима по химической чистоте с электролитной.

Таким образом, наиболее широко внедрены в промышленность методы распыления и электролиза, поскольку именно эти методы используют для крупнотоннажного производства порошков меди и ее сплавов.



Таблица 1.19 – Технологические характеристики порошковой меди, полученной автоклавным способом

Химический состав, %	Порошковая медь, полученная автоклавным способом	
	Аммиачная технология	Сернокислая технология
Медь	99,76	99,6
Железо	0,001	0,006
Свинец	0,004	0,001
Мышьяк	0,0003	0,0004
Сурьма	0,001	0,0008
Сульфат-ион	0,001	0,001
Кислород	0,07	0,27
Углерод	0,05	0,061
Содержание фракций (мкм), %		
от 180 до 300	—	—
от 100 до 180	7,9	—
от 74 до 100	18,4	9,2
от 44 до 74	27,6	28,9
менее 44	46,2	61,9

### 1.9 Методы получения порошковой меди, пригодные для использования в машиностроении

Технологические характеристики порошковой меди, полученные распылением энергоносителя, электролизом раствора и восстановлением из соединений являются оптимальными для использования в различных отраслях машиностроения (табл.1.20) [24].

Как видно из таблицы, наибольшая прочность спрессованных полуфабрикатов достигается при использовании порошковой меди, полученной электролизом раствора, что объясняется дендритным строением частиц, имеющих развитую поверхность.

Таблица 1.20 – Способы получения порошковой меди, пригодные для использования в машиностроении

Способ получения	Химический состав, %		Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Текучесть, с	Предел прочности при сжатии, МПа
	Cu	O <sub>2</sub>			
Распыление расплава энергоносителем	99,00...99,50	0,03...0,08	2,0...4,0	25...35	17
Электролиз раствора	99,00...99,95	0,10...0,40	1,0...3,0	40...50	24
Восстановление из оксидов	98,50...99,00	0,05.0,20	1,5...4,0	20...35	14

При этом текучесть этого материала – самая низкая, что следует учитывать при расчете времени заполнения пресс-форм. Не очень высокие показатели насыпной плотности электролитического порошка меди приводят к необходимости проектирования высоких пресс-форм. Лучшие показатели текучести и насыпной плотности распыленной порошковой меди приводили к неоднократным попыткам предприятий перейти именно на этот вид сырья [24].

Свойства порошковой меди, полученной различными методами, по данным ассоциации Copper Development Association отражены в табл. 1.21 [24].

Кроме анализа содержания химических элементов определяется параметр «нерастворимый остаток после обработки кислотой». Обычно в этом остатке содержатся сложные комплексные соединения меди с другими элементами. Параметр «потеря массы при прокаливании в Н<sub>2</sub>» является мерой содержания кислорода в поверхностных слоях частиц порошковой меди, что приходится учитывать из-за развитой поверхности порошкового материала.

Таблица 1.21 – Типичные свойства порошковой меди, полученной различными методами, по данным ассоциации Copper Development Association

Показатель	Метод получения порошковой меди			
	распыление	электролиз	гидрометаллургия	восстановление
Содержание меди, %	99...99,5	99...99,5	99...99,5	98...99
Потеря массы при прокаливании в Н <sub>2</sub> , %	0,1...0,75	0,1...0,75	0,1...0,75	0,1...0,75
Нерастворимый остаток после обработки кислотой, %	0,5...0,1	0,03 max	0,03 max	0,3 max
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	2...4	1,5...4	1,5...2,5	2...4
Текучесть, с/50 г	20...35	30...40	–	20...35
Прочность сырья, psi (МПа)	2500 (17,2)	400...6000 (2,8...41,3)	10000 (68,9)	2500 (17,2)
Выход порошка через сито –325 меш, %	25...80	5...90	60...95	25...50

Важной характеристикой является пористость порошковой меди. Внутренняя пористость уменьшает плотность, но не сказывается на реакционной способности порошковой меди, поскольку поры не имеют выхода на поверхность частиц. Поры, контактирующие с поверхностью, уменьшают плотность, но также увеличивают эффективную поверхность и реакционную способность порошковой меди.

Удельная поверхность порошковой меди зависит от размера, формы и гранулометрического состава. Частицы неправильной формы обладают большей поверхностью, чем частицы округлой формы при том же самом размере. Шероховатость поверхности и внешняя пористость могут увеличивать реальную

поверхность многократно по отношению к факторам размера частиц и показателя их формы.

Реакционная способность порошковой меди является важным фактором, поскольку такие процессы, как спекание, начинаются с поверхности, кроме того, от удельной поверхности зависят характеристики химических свойств и параметров диффузии.

Электролитический метод производства порошковой меди принято считать самым рентабельным. Дополнительным преимуществом его является возможность использования не самого чистого по химическому составу исходного сырья и дополнительного рафинирования металла во время самого процесса производства. За счет регулирования параметров технологического процесса удается регулировать размер частиц, что отражается в широком диапазоне насыпной плотности [70].

Рассмотрев основные способы получения порошковой меди, выявили, что они имеют следующие недостатки:

1. Энергоёмкость.
2. Экологические проблемы (сточные воды, вредные выбросы).
3. Использование сложного громоздкого и дорогостоящего оборудования.
4. Повышенная взрыво- и пожароопасность.
5. Высокая стоимость электродов, для изготовления которых используют электролитически рафинированную медь.
6. Высокая стоимость получаемой порошковой меди.

Наиболее перспективным направлением промышленности с экономической точки зрения является создание новых материалов со свойствами, которые не могут быть получены известными методами. Кроме экономии материальных затрат и трудоемкости, изготовитель получает дополнительный эффект за счет увеличения срока службы изделий, повышения надежности, снижения затрат на ремонт, а также возможности создания на основе новых материалов качественно новых видов техники. Для традиционных методов машиностроения основной статьей расходов являются затраты на материалы. В связи с этим одной из

наиболее актуальных задач является снижение стоимости материалов за счет применения прогрессивных технологических процессов. например, получение порошковой меди электроэрозионным диспергированием, который является одним из перспективных методов получения высокодисперсной порошковой меди.

Получение порошковых материалов электроэрозионным диспергированием ведется в научно-производственных (Научно-производственный комплекс «Суперметалл», ОАО «Научно-инженерный центр плазмохимических технологий») и государственных образовательных учреждениях (Юго-Западный государственный университет, Амурский государственный университет, Московский политехнический университет, Тихоокеанский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, Институт электродинамики НАН Украины и др.) (табл.1.22).

Физические основы явления электроэрозии подробно исследованы и описаны в литературе. Широко признана тепловая теория, основным положением которой является разрушение металла за счет тепловых процессов, происходящих в зоне искрового разряда. Что же касается свойств образующихся в процессе электроэрозионного диспергирования частиц металла, то в литературе они не освещены. Процессы, происходящие при диспергировании меди, изучены недостаточно, что не позволяет прогнозировать гранулометрический, химический и фазовый составы и состояние поверхности полученной порошковой меди [71-80].

Таким образом, выявили, что метод электроэрозионного диспергирования является одним из наиболее перспективных для получения нанодисперсной порошковой меди из отходов. Поэтому он будет подробно рассмотрен в следующей главе.

Таблица 1.22– Учреждения, занимающиеся получением порошков ЭЭД

Порошок	Учреждения, занимающиеся получением
Порошок титана, порошки титановых сплавов	ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», ОАО «Научно- инженерный центр плазмохимических технологий»
Порошок вольфрама и вольфрамсодержащих твердых сплавов	ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», ФГБОУ ВО «Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН», ОАО «Научно-инженерный центр плазмохимических технологий», Институт электродинамики НАН Украины, ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
Порошок железа и его сплавов	ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет», Институт электродинамики НАН Украины, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
Порошок алюминия и его сплавов	ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Институт электродинамики НАН Украины, ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», ОАО «Научно-инженерный центр плазмохимических технологий», ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
Порошки благородных металлов	Научно-производственный комплекс «Суперметалл»
Порошки меди и его сплавов	На момент поставки цели – отсутствуют. В настоящее время – ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (публикации автора)

## 1.10 Технологические особенности получения порошковой меди методом электроэрозионного диспергирования

### 1.10.1 История открытия метода электроэрозионного диспергирования

Электроэрозионный дуговой метод частиц обработки материалов (ЭЭО) был открыт в 1943 г. в СССР Б.Р. и Н.И. Лазаренко. Он открыл новые возможности обработки материалов различной твердости [71-80]. Супруги Лазаренко поместили электроды в жидкий диэлектрик и заметили, что при размыкании электрической цепи жидкость мутнела после первых разрядов между контактами. В жидкости появляются мельчайшие металлические шарики, возникающие вследствие электрической эрозии электродов. Для усиления эффекта разрушения ученые применили электрические разряды для равномерного удаления металла. Они поместили электроды, инструмент и заготовку в жидкий диэлектрик, который охлаждал расплавленные частицы металла и не позволял им оседать на противолежащий электрод. Батарея конденсаторов служила генератором импульсов, заряжаемым от источника постоянного тока. Реостат регулировал время зарядки конденсаторов. Так появилась первая в мире электроэрозионная установка.

Электрод-инструмент перемещали к заготовке, и напряженность поля в межэлектродном промежутке возрастала по мере их сближения. На участке с минимальным межэлектродным зазором, возникал электрический разряд (протекал импульс) тока. Под действием импульса происходило разрушение участка заготовки, а продукты обработки попадали в диэлектрическую жидкость, где охлаждались и осаждались на дно ванны. Через некоторое время электрод-инструмент прошил пластину, а контур отверстия точно совпадал с профилем инструмента. Так, электрическая эрозия, до этого времени считавшаяся вредной, была применена для размерной обработки материалов [71-80].

Электроэрозионная обработка материала добавилась к традиционным способам формообразования (резанию, обработке давлением, литью). Это открытие в

области технологии обработки металлов было замечено сразу, но в нашей стране не получило распространения. Как известно, метод ЭЭО имеет три основные области применения с различным его практическим использованием: электроэрозионная размерная обработка (ЭЭРО), электроискровое легирование (ЭИЛ), электроэрозионное диспергирование (рис. 1.20) [81-82].

Для получения порошковых материалов электрическая эрозия металла начала применяться в 1943 г. учеными Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко. Они предложили использовать эффект электрической эрозии для получения высокодисперсных порошковых материалов.

Несмотря на существенные достоинства метода электроэрозионного диспергирования (такие как, высокая дисперсность получаемого порошкового материала, возможность регулирования гранулометрического состава), этот способ не нашёл широкого применения в промышленности [81-82].



Рисунок 1.20 – Основные области применения ЭЭО

Причиной этого является тот факт, что метод электроэрозионного диспергирования недостаточно изучен, поскольку в литературе отсутствуют полноценные сведения о составе, структуре и свойствах продуктов диспергирования, а также сведения о рациональных областях их практического применения.

### 1.10.2 Сущность процесса электроэрозионного диспергирования



Электроэрозионное диспергирование – метод, сущность которого состоит в локальном воздействии электрических разрядов между электродами, в результате которого происходит разрушение токопроводящего материала. Под действием очень высоких температур происходит нагрев, расплавление и частичное испарение материала в зоне разряда [81-82].

Достижение высокой температуры в ограниченной области малого объема осуществляется использованием импульсного напряжения. Электроэрозионное диспергирование осуществляется в рабочей жидкости (жидкой), которая заполняет межэлектродный промежуток (зазор между электродами) (МЭП).

Всякая гладкая поверхность имеет свой макро- или микрорельеф. Поэтому, между электродами всегда находятся две точки, с меньшим рассеянием, чем между другими точками поверхностей электродов. В результате подключения к электродам источника электрического тока, между ними начинает протекать ток, и возникает электрическое поле. Напряженность возникшего электрического поля будет достигать наибольшего значения на участке с минимальным зазором между электродами. Расположение участка с минимальным зазором между электродами зависит от наличия и размеров электропроводных частиц, находящихся в межэлектродном промежутке, от местных выступов и неровностей на электродах [81-82].

Рассмотрим процессы, протекающие при электрическом разряде, разделив их на три стадии (табл. 1.23) [81-82].

Таблица 1.23 – Стадии процессов, происходящих при электрическом разряде [58]

Стадия	Описание
Первая	<p>Проба МЭП (образование канала разряда) в результате образования зоны с высокой напряженностью поля. Под действием разряда происходит ионизация рабочей жидкости (РЖ) в промежутке, через который начинает протекать электрический ток, т.е. образуется канал разряда – сравнительно узкая цилиндрическая область, заполненная нагретым веществом (плазмой), содержащим ионы и электроны. В <u>предпробойный</u> период увеличение напряжения приводит к возникновению электромагнитного поля, под действием которого взвешенные частицы, присутствующие в РЖ, выстраиваются в определенном порядке. Длительность <u>предпробойного</u> периода зависит от РЖ и может достигать 50 <u>мкс</u>. Затем под действием этого поля происходит образование новых заряженных частиц (электронов на катоде, ионов на аноде). К концу первой стадии напряжение снижается до «напряжения эрозии». Температура канала разряда <u>падает до 8000–10000 К</u>. <u>За это время на поверхности электродов металл разогревается до температуры кипения</u>. Эрозия на данной стадии происходит в незначительных объемах в паровой фазе.</p>
Вторая	<p>Образование около канала разряда газового пузыря из паров жидкости и металла, нагрев электродов. Развитие разряда в МЭП сопровождается появлением ударной тепловой волны, которая возникает в начальных стадиях разряда и приводит к образованию газового пузыря в РЖ. Сечение канала разряда мало, а его расширению препятствует магнитное поле, которое сжимает канал. Из-за высокого давления канал разряда стремится расширяться, сжимая окружающую его газовую фазу. Вследствие инерции сначала газовый пузырь и <u>окружающая</u> его РЖ неподвижны, затем начинается их расширение. Энергия газов, заполняющая образовавшуюся полость газового пузыря, растет, чему способствует выброс паров с поверхности расплава, содержащегося в лунке. Следствием этого является дальнейшее расширение газового пузыря. Неравномерный и нестационарный нагрев вызывает термические напряжения и фазовые превращения в поверхностном слое электродов, которые приводят к образованию «вторичной структуры».</p>
Третья	<p>Прекращение тока, отрыв ударной волны от газового пузыря и продолжение его расширения по инерции, эвакуация продуктов эрозии. После завершения электрического импульса и перехода мощности через максимум, рост энергии газа, содержащегося в пузыре, резко замедляется и уже не может компенсировать диссипации энергии, связанной с продолжающимся по инерции расширением газового пузыря и падением интенсивности испарения. Это приводит к тому, что давление внутри газового пузыря начинает резко падать. Поскольку температура и давление газов падает значительно быстрее, чем температура поверхности лунки, это приводит к дополнительному выбросу небольших порций паров с поверхности уже после окончания импульса тока.</p>

На поверхности электродов в месте действия импульса тока появляются лунки – небольшие углубления, которые появляются вследствие удаления импульсным разрядом некоторого количества материала. Это количество удаленного одиночным импульсом материала и форма получившейся лунки зависят от

энергии импульсных разрядов, их длительности и свойств диспергируемого материала.

В результате хрупкого разрушения продукты эрозии удаляются из лунки в жидком и парообразном состоянии. Количество удаляемых из лунки продуктов эрозии в жидкой фазе увеличивается с возрастанием энергии и длительности импульса. Частицы материала, образовавшиеся из паровой фазы в результате коагуляции, формируют конгломераты неправильной геометрической формы.

Так происходит электрическая эрозия материала, с образованием частиц порошка в рабочей жидкости и одной эрозионной лунки на поверхности. После прекращения действия импульсного разряда падает напряжение на электродах. Начинается нейтрализация заряженных частиц (процесс деионизации рабочей жидкости) и восстанавливается электрическая прочность рабочей жидкости.

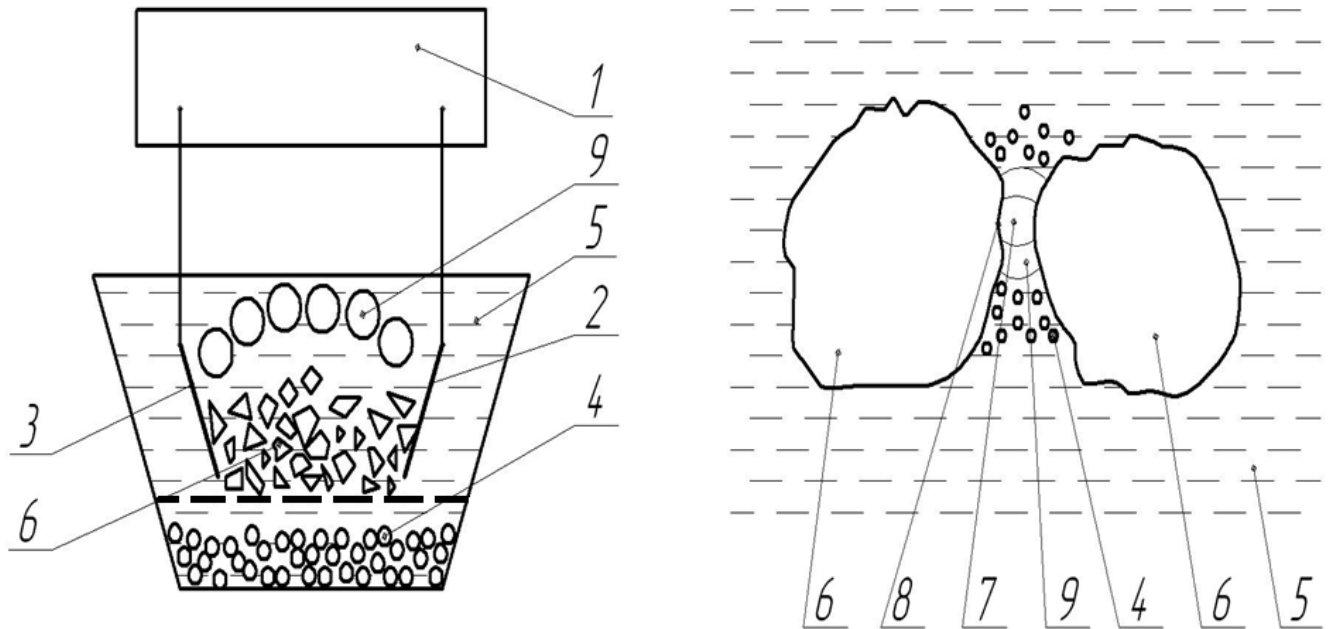
Если из-за высокой длительности импульса или малого периода между импульсами деионизация не происходит, разряд превращается в дуговой, при котором преобладает эрозия катода под действием ионов. Пауза между импульсными разрядами должна быть достаточна для деионизации рабочей жидкости.

Например, для жидких углеводородов от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  с. Тогда, процесс будет повторяться с образованием частиц порошка в рабочей жидкости и новых эрозионных лунок на поверхности. При этом каждый последующий импульсный разряд будет происходить в месте, где в данный момент минимальное расстояние между электродами. Этим и обуславливается процесс ЭЭД [81-82].

В основе процесса электроэрозионного диспергирования лежат тепловые процессы воздействия на диспергируемый материал. На скорость электрической эрозии и характер механизма эвакуации будут влиять следующие факторы [81-82]: теплофизические параметры процесса (теплопроводность, теплоемкость, температура, теплота плавления и испарения, удельный вес, удельное электрическое сопротивление материалов электродов, вид рабочей жидкости, физико-механические характеристики рабочей жидкости); продолжительность, амплитуда

и частота следования импульсов; зазор между электродами; условия эвакуации продуктов эрозии и пр.

Описанный процесс электроэрозионного диспергирования представлен ниже (рис. 1.21) [81].



а) схема реактора установки

б) схема процесса

1 – генератор импульсов; 2, 3 – электроды; 4 – капли расплавленного материала; 5 – рабочая жидкость; 6 – диспергируемый материал; 7 – канал разряда; 8 – точка разряда, 9 – газовый пузырь

Рисунок 1.21 – Процесс электроэрозионного диспергирования [58]

Импульсное напряжение генератора импульсов 1 прикладывается к электродам 2 и 3 и далее к медным отходам 6 (в качестве электродов служат медные пластины). При достижении напряжения определённой величины происходит электрический пробой рабочей жидкости 5, находящейся в межэлектродном пространстве с образованием канала разряда 7. Благодаря высокой концентрации тепловой энергии материал в точке разряда 8 плавится и испаряется, РЖ испаряется и окружает канал разряда газообразными продуктами распада 9 (газовым пузырём). В результате развивающихся в канале разряда и газовом пузыре

значительных динамических сил, капли расплавленного материала 4 выбрасываются за пределы зоны разряда в РЖ, окружающую электроды, и застывают в ней, образуя сферические или эллиптические частицы медного порошка [81].

### 1.10.3 Рабочие жидкости для получения порошковой меди методом электроэрозионного диспергирования

Процессы, происходящие при электроэрозионном диспергировании, протекают в межэлектродном пространстве, заполненном рабочей жидкостью. Рабочая жидкость оказывает на процесс диспергирования, электроды, кусочки диспергируемого материала и продукты эрозии физическое, химическое, моющее и механическое воздействие [81-82].

Рабочая жидкость должна обеспечивать высокие технологические показатели электроэрозионного диспергирования, термическую стабильность физико-химических свойств при воздействии электрических разрядов.

Рабочая жидкость должна обладать низкой коррозионной активностью к диспергируемым материалам и высокой электрической прочностью.

Рабочая жидкость должна обладать высокой температурой вспышки и низкой испаряемостью, а также хорошей фильтруемостью.

В рабочей жидкости для электроэрозионного диспергирования должна отсутствовать токсичность, она должна обеспечивать высокую охлаждающую способность и быть недорогой.

Температура вспышки паров рабочей жидкости должна быть выше 61 °С согласно строительным нормам СНиП II-М2-72 для производства категории 2.

На технологические показатели электроэрозионного диспергирования существенное влияние оказывают вид и состояние рабочей жидкости. При электроэрозионном диспергировании наибольшее применение получили углеводородные жидкости. Углеводородные жидкости различной вязкости

представляют собой сложные соединения, включающие различные углеводороды, асфальтосмолистые вещества, сернистые соединения и кислоты.

Из вышеперечисленных требований следует, что углеводородные жидкости должны иметь: минимум сернистых соединений (образуют ядовитый газ); минимум органических кислот (раздражают кожу и снижают электрическую прочность рабочей жидкости); минимум асфальтосмолистых веществ и ароматических углеводородов (ухудшают фильтруемость и охлаждающую способность рабочей жидкости, при разложении образуют ядовитые газы).

Также в качестве рабочей жидкости при электроэрозионном диспергировании используется вода, которая имеет свои преимущества: высокая способность к растворению (большое количество различных веществ растворяясь в воде, образуют коллоидные растворы и суспензии); низкая стоимость; большая теплоемкость.

Вышеперечисленным требованиям как жидкости, имеющие простой химический состав, высокую охлаждающую способность и низкую стоимость, в наибольшей степени отвечают вода дистиллированная (ГОСТ 6709–72) [83] и керосин осветительный (ТУ 38.401-58-10–01) (табл. 1.24 и рис. 1.22).

Таблица 1.24 – Свойства рабочих жидкостей

Рабочая жидкость	Плотность, г/см <sup>3</sup> при 20 °С	Температура кипения, °С	Кинематическая вязкость 40 °С, м <sup>2</sup> /с	Удельное сопротивление, Ом·см	Диэлектрическая проницаемость при 25 °С
Вода дистиллированная	1000	100	1	10 <sup>5</sup> ...10 <sup>6</sup>	78,53
Керосин осветительный	830	140	8	10 <sup>12</sup>	2

Физико-химические показатели дистиллированной воды приведены в табл.1.25.



а) керосин осветительный



б) вода дистиллированная

Рисунок 1.22 – Рабочие жидкости

Таблица 1.25 – Физико-химические показатели дистиллированной воды

Наименование показателя	Норма
1. Массовая концентрация остатка после выпаривания, мг/дм <sup>3</sup>	<5
2. Массовая концентрации аммиака и аммонийных солей <NH <sub>4</sub> >, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
3. Массовая концентрация нитратов <NO <sub>3</sub> >, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,2
4. Массовая концентрация сульфатов (SO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,5
5. Массовая концентрация хлоридов (Cl), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
6. Массовая концентрация алюминия (Al), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
7. Массовая концентрация железа (Fe), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
8. Массовая концентрация кальция (Ca), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,8
9. Массовая концентрация меди (Cu), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,02
10. Массовая концентрация свинца (Pb), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,05
11. Массовая концентрация цинка (Zn), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,2
12. Массовая концентрация веществ, восстанавливающих KMnO <sub>4</sub> (0), мг/дм <sup>3</sup> , не более	0,08
13. pH воды	5,4-6,6
14. Удельная электрическая проводимость при 20 °С, См/м, не более	5-10 <sup>-4</sup>

Осветительный керосин должен удовлетворять требованиям стандартов ГОСТ 11128-65 «Керосин осветительный из сернистых нефтей» и ГОСТ 4753-68 «Керосин осветительный» [84]. Характеристики керосина осветительного КО-30 приведены в табл.1.26.

В результате пропускания электрического тока через рабочую жидкость происходит ее гидролиз. Конечными продуктами распада после процесса гидролиза являются водород, кислород и углерод. В процессе диспергирования водород и большая часть кислорода выходят на поверхность рабочей жидкости, а углерод и частично кислород взаимодействуют с продуктами эрозии.

Таблица 1.26 – Характеристики керосина осветительного КО-30

Наименование показателя	Керосин осветительный КО-30
Фракционный состав:	
– до 200 °С перегоняется в %, не менее	25
– до 270 °С перегоняется в %, не менее	–
– до 98 % перегоняется при температуре в °С	>310
Цвет, единиц ЦНТ, не более	2,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	61
Температура застывания, °С, не выше	Минус 30
Коррозионное воздействие на металлы	Выдерживает
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
Содержание механических примесей	Отсутствие
Содержание воды	Отсутствие
Содержание S, % по массе, не более	0,003
Кислотное число, не более	1,3

В процессе диспергирования разнообразных материалов жидкости может быть получен чистый порошковый материал, оксиды, карбиды. Результат диспергирования зависит от вида рабочей жидкости [58]. Поэтому, для электроэрозии-



онного диспергирования медных отходов выбраны две рабочие жидкости – вода и керосин. Водная среда выбрана для получения чистой порошковой меди, а керосин – для получения медно-углеродных порошков, которые могут найти применение для изготовления антифрикционных изделий.

#### 1.10.4 Технологические параметры электроэрозионного диспергирования

Основными изменяемыми параметрами установки электроэрозионного диспергирования, влияющими на процесс диспергирования, являются [58]: напряжение на электродах ( $U$ ), частота следования импульсов ( $f$ ), емкость рабочего накопителя ( $C$ ).

#### 1.11 Обоснование выбора материалов для электроэрозионного диспергирования

Учитывая все возрастающий мировой спрос на медь, обеспечение достаточного количества меди для удовлетворения будущих потребностей общества требует повышения уровня утилизации и переработки. Возникает вопрос, как сделать это без вреда для окружающей среды и есть ли способы вторичной переработки медных отходов?

Емкость отечественного рынка лома цветных металлов оценивается в 1 млн т, из которых медь составляет более 1/3 (табл.1.27).

Годовой объем рынка лома меди составляет порядка 320 тыс.т. Это объем всего собранного на территории страны металлолома. Но объем его поступления на предприятия для дальнейшей переработки и получения готовых изделий значительно ниже, порядка 25-30 %. Причина этого – интенсивный экспорт, удаленность перерабатывающих предприятий, их малое количество, большие транспортные расходы на доставку лома. На предприятиях по сбору вторичного металла ежегодно на утилизацию отправляются тысячи тонн меди, лидером по

количеству является электротехнический медный лом, а именно медные жилы электрокабелей.

Таблица 1.27 – Объем рынка лома цветных металлов в денежном эквиваленте

Название металла	Цена на ЛБМ, руб./т, среднее значение	Объем собираемого лома в России, тыс. т	Объем металла на рынке, %	Объем рынка, млрд. руб., при min значении текущей цены
Алюминий	64133	530	45	31,8
Медь	189878	320	25	60,8
Цинк	84560	47	16	3,995
Свинец	73175	61	11	4,453

Вторичная переработка кабеля имеет ряд особенностей. Уровень определяется видом, маркой кабеля, а также объемом металлического лома. Утилизация разрешенная складывается из ряда операций, а именно: демонтаж, нарезка на отдельные фрагменты, транспортировка к месту переработки, переработка – сортировка, измельчение, получение гранулята, сепарирование металла и утилизация отходов. Для качественной переработки медных проводов необходимо как можно лучше отделить обмотку от металлических жил. Известные методы отделения обмотки приведены в табл.1.28. Таким образом, в настоящее время наиболее популярный способ переработки лома кабеля и проводов – механический, с помощью кабелеразделочных станков, автоматических установок и технологических линий.

Несмотря на все увеличивающийся список продуктов, получаемых из вторсырья, в России переработка и утилизация отходов кабелей не нашла широкого распространения. Причина – себестоимость отходов и транспортировки, покрытие расходов на производство, получение прибыли от реализации сырья.

Таблица 1.28 – Методы отделения обмотки

Метод	Суть и достоинства метода	Недостатки метода
Отжиг обмотки на огне	Простой и дешевый способ для тонких кабелей в ПВХ оболочке, на открытом огне сжигается обмотка и обнажается металлическая жила	Выбросы вредных компонентов в атмосферу, возможность пожара, потери верхних слоев жил
Ручное отделение обмотки от металлических жил	Способ трудоемкий и имеет место, если объем отходов небольшой	Низкое качество, на жилах остаются небольшие частицы пластиковой и резиновой обмотки
Механическая переработка кабеля на автоматизированных линиях	Отделение обмотки с помощью кабелеразделочных станков (стрипперов). Стоимость, компактность и чистота продуктов переработки	Низкая производительность, ручной труд и нельзя снять изоляцию с тонких проводов
Автоматическая переработка кабеля	Дробление проводов с последующей сепарацией по плотности материалов. Высокая производительность при утилизации большого объема отходов, отличное качество сырья	Высокая стоимость оборудования и полученного сырья
Криогенная технология утилизации кабеля	Охрупчивание пластмассовой и резиновой изоляции, при этом достигается экономия энергозатрат на разрушение изоляции. Затем провод пропускают через вальцы, и изоляция легко отделяется	Стоимость жидкого азота превышает экономию энергии
Химическое растворение изоляции проводов	Изоляцию из ПВХ растворяют в тетрагидрофуране, диметилформамиде или циклогексаноне	Высокая стоимость и токсичность растворителей. Низкая производительность. Необходимость регенерации растворителя

Основные потребители медного лома – медеплавильные заводы, производящие катодную медь. Электролитическое рафинирование вторичной меди проводится в тех же условиях, что и при рафинировании первичной меди и принципиально от него не отличается. Особенностью рафинирования вторичной меди является высокая концентрация в ней некоторых примесей, что дополнительно удорожает и без того дорогостоящий процесс электроэрозионного диспергирования.

### 1.12 Выводы по главе 1

1. Основной областью применения порошковой меди являются электроконтактные изделия. Исходным сырьем для получения спеченных электроконтактных и антифрикционных изделий, являются порошковая медь, метод получения которой определяет свойства и качество готовых изделий. Поэтому, наиболее перспективным направлением машиностроения для производства спеченных изделий и заготовок является создание новых материалов с низкой себестоимостью и свойствами, которые не могут быть получены известными методами.

2. Перспективной областью практического применения порошковой меди являются гальванические покрытия, достичь необходимых характеристик которых используя только гальванику очень сложно. В таких случаях, гальванические покрытия подвергают термо- или механической обработке для придания поверхности деталей необходимых свойств. Данные операции требуют применения дополнительного оборудования, больших энерго- и временных затрат, и в результате, значительно удорожают покрытие и деталь, на которую оно наносится. Поэтому, в последнее время все больший интерес вызывает новый способ получения гальванических покрытий, предусматривающий осаждение электрохимических покрытий, модифицированных наночастицами и частицами электроэрозионной меди.

3. Установлено, что промышленные методы и технологии получения порошковой меди отличаются высокой энергоёмкостью, наличием большого количества сточных вод и вредных выбросов.

4. Установлено, что метод электроэрозионного диспергирования является одним из методов, подающих большие надежды для получения порошковой меди с содержанием микро- и нанодисперсий из отходов производства и потребления. Основными преимуществами метода электроэрозионного диспергирования являются: хорошая управляемость; низкая энергоёмкость, высокая экологичность процесса.

5. Практическое применение электроэрозионной порошковой меди, затруднено ввиду отсутствия в научно-технической литературе сведений о ее физико-механических и химических свойствах; о влиянии исходного состава, режимов и среды получения на свойства порошковой меди; о технологии ее практического применения.

Поэтому для разработки способа получения и исследования свойств электроэрозионной порошковой меди, требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 2.1 Материалы для электроэрозионного диспергирования

Для получения электроэрозионной порошковой меди в качестве исходного (диспергируемого) материала использовали отходы электротехнической медной проволоки марки М1 (рис. 2.1) [85]. Химический состав исходной меди представлен в табл. 2.1.



Рисунок 2.1 – Диспергируемый материал – медные отходы

Таблица 2.1 – Химический состав исходной меди по ГОСТ 859-2001

Марка	Cu, % не менее	Содержание примесей, %, не более											Всего примесей, %	
		Висмут	Железо	Никель	Цинк	Олово	Сурьма	Мышьяк	Свинец	Сера	Кислород	Фосфор		Серебро
М1	99,90	0,001	0,005	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,005	0,004	0,05	-	-	0,1

Процесс проводили при емкости разрядных конденсаторов 0,5-55,5 мкФ, напряжении 0...220 В, частоте следования импульсов 28-150 Гц.

Смонтированные электроды, представленные на рис.2.2.



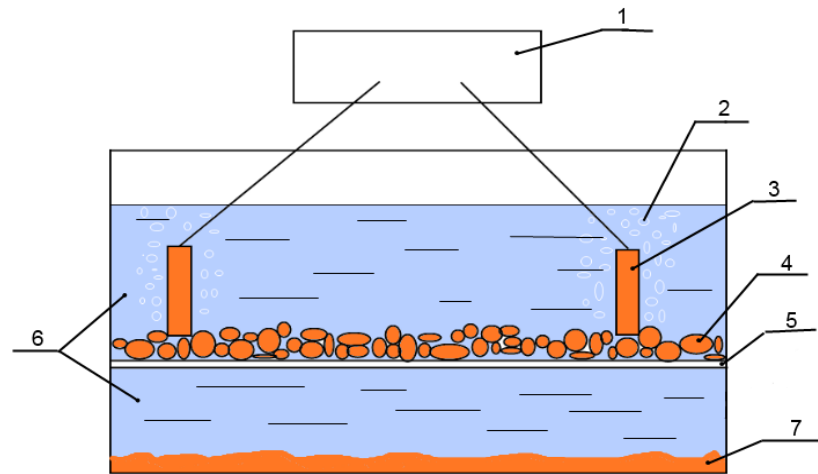
Рисунок 2.2 – Электроды, использованные в процессе

## 2.2 Оборудование, используемое при выполнении исследований

Порошковой меди получали способом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД). В качестве оборудования использовалась установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов (патент РФ № 2449859), включающая в себя регулятор напряжения, генератор импульсов и реактор (рис. 2.3-2.4) [86].



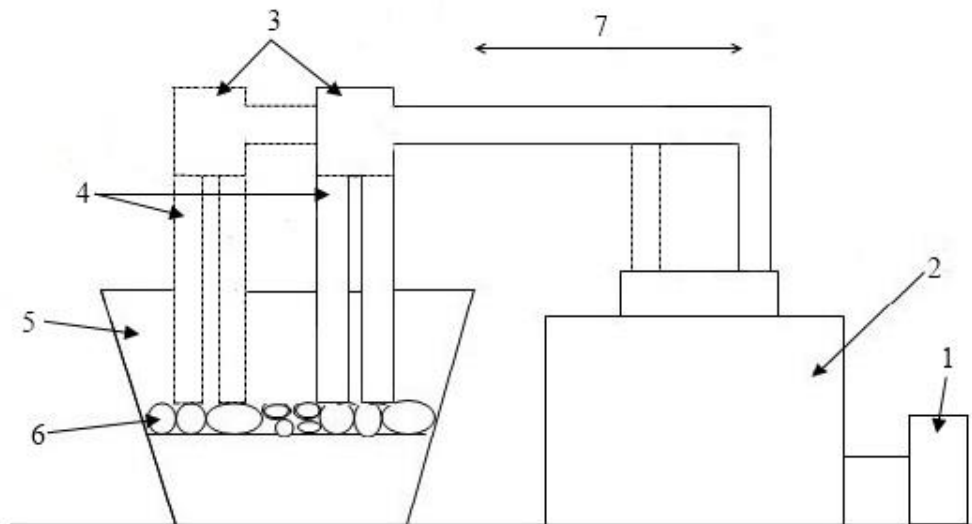
Рисунок 2.3 – Структурная схема установки электроэрозионного диспергирования



1- генератор импульсов, 2 – пузырьки газа, 3 – электроды, 4 – диспергируемый материал, 5 – перфорированная решетка, 6 – рабочая жидкость, 7 – осадок порошковой меди

Рисунок 2.4 – Схема процесса электроэрозионного диспергирования меди

Для предотвращения сплавления электродов с диспергируемым материалом применяли устройство для встряхивания электродов (рис. 2.5). Установка собрана на основе аппарата для встряхивания электродов и на обеспечивает равномерность электрических разрядов.



1 – источник питания; 2 – аппарат для встряхивания электродов; 3 – зажим для закрепления электродов; 4 – электроды; 5 – реактор ЭЭД; 6 – диспергируемый материал; 7 – движение крепления с электродами

Рисунок 2.5 – Схема установки для встряхивания электродов



При запуске установки для встряхивания, благодаря быстрым обратнопоступательным движениям активной части аппарата, достигается частый, кратковременный контакт токопроводящих электродов с диспергируемым материалом. Это позволяет предотвратить соприкосновение электродов со стенками реактора и свести к минимуму возможные остановки процесса ЭЭД и накопление заряда электрического тока на электродах установки ЭЭД.

Регулятор напряжения – устройство, регулирующее и устанавливающее необходимое переменное напряжение перед генератором импульсов. В установке для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов применен однофазный регулятор напряжения РНО–260–10 ТУ 16.-817.297–70 (рис. 2.6), позволяющий регулировать выходное напряжение от 0 до 260 В, силу тока до 45А и максимальную мощность до 12кВт.



Рисунок 2.6 – Внешний вид регулятора напряжения установки электроэрозионного диспергирования

Генератор арго импульсов (ГИ) – устройство, выполняющее преобразование переменного тока промышленной частоты и формирующее импульсы заданной амплитуды, длительности и частоты следования. ГИ должен иметь высокий КПД и обеспечивать стабильность работы установки ЭЭД [87-96]. Генератор импульсов установки электроэрозионного диспергирования представлен на рис. 2.7.

Реактор представляет собой емкость, заполненную рабочей жидкостью – дистиллированной водой или керосином. В заполненный реактор загружаются отходы электротехнической медной проволоки ГОСТ 859-2001 (рис. 2.8).



Рисунок 2.7 – Внешний вид генератора импульсов установки электроэрозионного диспергирования

Электроды смонтированные из одного материала с объектом диспергирования подключается к генератору импульсов и погружаются в реактор.

В качестве реактора использовани эксикатор 2–240 ГОСТ 25336–82 [97], в качестве разделителей – фарфоровую решетку (рис. 2.8, а) (диск для эксикаторов).

В начале экспериментальной части выявлено, что полученная ЭЭД порошковая медь имеет в составе кремний, фосфор и т.д.

Причиной этого может являться тот факт, что при проведении процесса электроэрозионного диспергирования электроды соприкасаются со стенками реактора и фарфоровой решеткой. Для исключения возможности соприкосновения электродов со стенками реактора изолировали их от стенок реактора пластмассовым разделителем (рис. 2.8, б).



а) реактор установки электроэрозионного диспергирования с фарфоровым разделителем



б) пластмассовый разделитель

Рисунок 2.8 – Внешний вид реактора установки электроэрозионного диспергирования

Исследования порошковой меди, полученной из отходов электротехнической медной проволоки методом электроэрозионного диспергирования, проводились на рассмотренном ниже оборудовании.

## 2.3 Методики исследования порошковой меди, полученной методом электроэрозионного диспергирования

### 2.3.1 Методика исследования гранулометрического состава

Исследование гранулометрического состава электроэрозионной порошковой меди, проводили на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTec (рис.2.9).



Рисунок 2.9 – Analysette 22 NanoTec

Analysette 22 NanoTec может определить распределение по размерам в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях посредством лазерной дифракции.

Определение распределения по размерам частиц порошковой меди проводили методами сухого диспергирования и диспергирования в жидкости с ультразвуком.

При сухом диспергировании измерение проводили в модуле диспергирования для сухих проб без ультразвука в три этапа: проба дозируется с помощью вибрационного лоткового питателя с регулируемой амплитудой; дозированная порция пробы поступает в диспергирующую насадку (двухступенчатое сопло) измерительного устройства; проба диспергируется с помощью дополнительного регулируемого потока воздуха еще раз и с увеличенной скоростью попадает под луч лазера.

При диспергировании в жидкости с ультразвуком использовалась следующая методика исследований:

1. Пробоподготовка не проводилась ввиду отсутствия необходимости.
2. Диапазон измерения выбран в пределах 0,01–1021,87 мкм.
3. Автоматическое юстирование лазерного луча.
4. Чистка системы в автоматическом режиме.
5. Параметры измерения: продолжительность измерения: 50 (сканов); мешалка: 70 %; абсорбция луча: 5 %.
6. Измерение фона.
7. Образец порошковой меди объемом около 5 мл заливают в модуль для диспергирования в жидкости (объемом 500 мл) и проводят измерение с использованием ультразвукового генератора.
8. В результате получают кривые распределения частиц по размеру: и форму частицы (коэффициент элонгации).

### 2.3.2 Методика исследований формы и морфологии поверхности частиц

Форму и морфологию частиц порошковой меди, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов, определяли на растровом (сканирующем) электронном микроскопе QUANTA 600 FEG (рис.2.10).

Электронно-ионный сканирующий микроскоп QUANTA 600 FEG с полевой эмиссией электронов (производитель FEI (Голландия)) оснащен электронно-лучевой колонной и вольфрамовым катодом.

В результате использования растрового электронного микроскопа был выполнен непосредственный анализ частиц порошковой меди с достаточно высоким разрешением. При помощи большой глубины фокуса была осуществлена съемка объемных изображений изучаемой структуры.



Рисунок 2.10 – Растровый электронный микроскоп «Quanta 600 FEG»

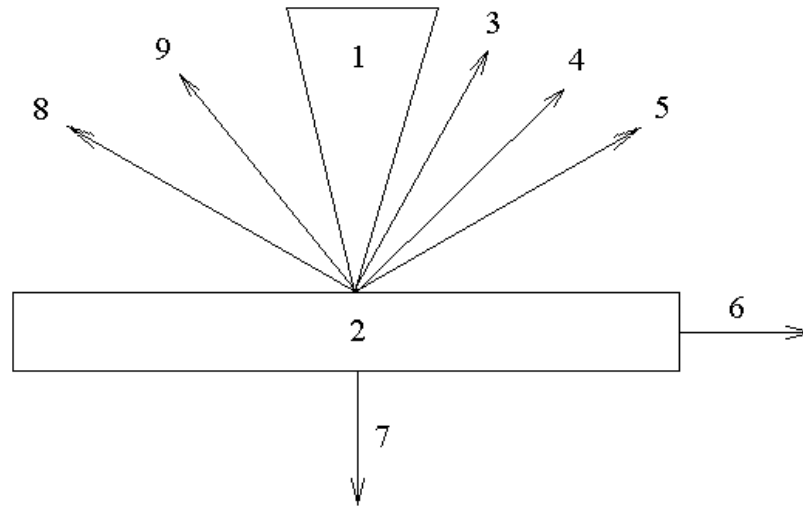
### 2.3.3 Методика проведения рентгеноспектрального микроанализа частиц

Рентгеноспектральный микроанализ проводился с целью определения элементного состава микрообъектов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на энергодисперсионном анализаторе рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG (рис.2.10).

Для анализа характеристического спектра используют либо бескристальный спектрометр, либо спектрометр с кристаллом-анализатором. База для рентгеноспектрального микроанализа – электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом (рис.2.11) возбуждаемым сигналом является рентгеновское излучение, разделенное на характеристическое и тормозное.



1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов; 7 – прошедшие электроны; 8 – катодно-люминесцентное излучение; 9 – рентгеновское излучение

Рисунок 2.11 – Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом

Рентгеноспектральным микроанализом нельзя определить легкие элементы с порядковым номером меньше 4.

Анализ распределения элементов можно выполнить в трех видах:

1. Качественный анализ. Определяет тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца.
2. Качественный анализ. Определяет характер распределения элементов по площади шлифа.
3. Полуколичественный анализ (линейный анализ). Определяет распределение элементов вдоль линий.

### 2.3.4 Методика проведения рентгеноструктурного микроанализа

Изучение электроэрозионной порошковой меди, проводили на аналитическом рентгеновском дифрактометре ARL9900 Intellipower Workstation (рис. 2.12) по методу порошка в диапазоне двойных углов  $2\theta$   $8\div 80^\circ$ .



Рисунок 2.12 – Аналитический рентгеновский дифрактометр «ARL9900 Intellipower Workstation»

Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов, осуществляется с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquantversion 3.0, ICDD DDVIEW 2010, ICDD PDF-2 Release 2010, Difwin, CrystallographicaSearchMatch.

Съемку дифрактограмм и последовательного анализа элементов рентгенофлуоресцентным спектрометром, образцов, проводили с полной системой дифракции XRD 12-ти позиционным магазином с использованием программ OXSAS и WinXRD.



## 2.3.5 Определение насыпной плотности электроэрозионной порошковой меди

Испытание проводили по ГОСТ 19440-94 с помощью пробора Холла (рис.2.13). Схема устройства для определения насыпной плотности приведена на рис.14.

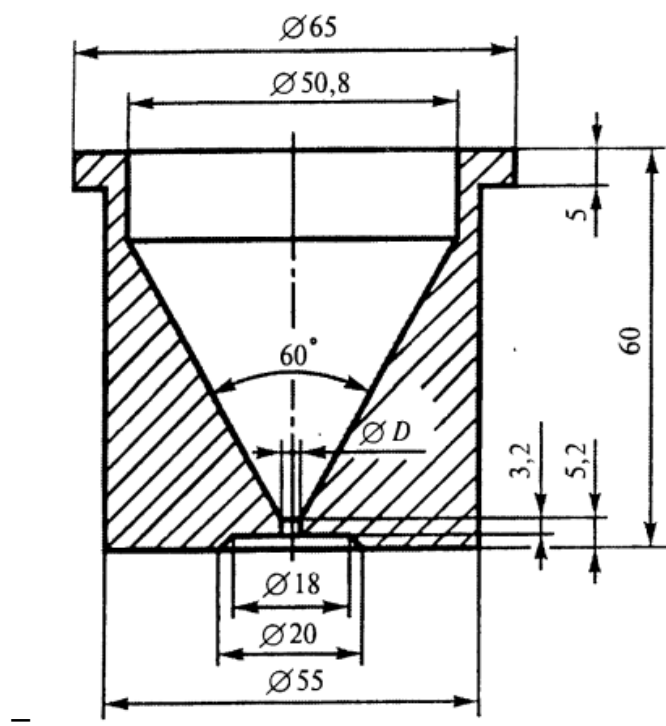


Рисунок 2.13– Разрез воронки  
(прибор Холла)

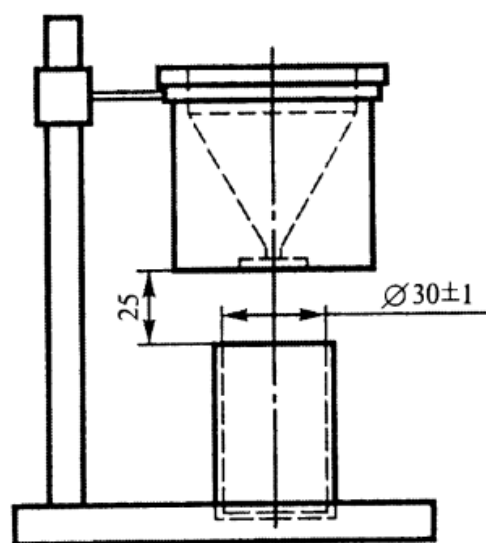


Рисунок 2.14– Схема устройства для  
определения насыпной плотности

Воронку с отверстием диаметром 2,5 мм заполняли порошковым материалом, закрыв выходное отверстие сухим пальцем. Затем пропускали порошковую медь в емкость до тех пор, пока она не заполнится и порошок не начнет пересыпаться. С помощью немагнитной линейки выравнивали поверхность порошка однократным движением, не оказывая давления на порошок и следя за тем, чтобы емкость не подвергалась встряхиванию и вибрации. После выравнивания поверхности порошка нужно слегка постучать по емкости, чтобы порошок осел и не рассыпался при перемещении. На емкости снаружи не должно быть прилипших частиц.

Массу электроэрозионной порошковой меди определяют с точностью до 0,05 г; определение выполняют на трех испытуемых порциях.

Насыпную плотность вычисляют по уравнению 2.1:

$$\rho_{ac} = m/V = \tau/25, \quad (2.1)$$

где  $\rho_{ac}$  – насыпная плотность, полученная методом воронки;

$m$  – масса порошка, г;

$V$  – объем емкости,  $\text{см}^3$  ( $V=25 \text{ см}^3$ ).

### 2.3.6 Определение текучести электроэрозионной порошковой меди

Испытание проводили по ГОСТ 20899-98 «Определение текучести с помощью калиброванной воронки». Данный метод определения текучести основан на регистрации времени истечения через калиброванное отверстие воронки металлических порошковых материалов, содержащих металлические компоненты.

Воронку укрепляли в штативе и устанавливали по уровню на горизонтальном основании, защищенном от встряхиваний и вибраций.

Навеску порошка массой 50 г, взвешенную с погрешностью до 0,1 г, высыпали в воронку с закрытым выходным отверстием. Выходное отверстие открывали, и порошок высыпается в приемник. Начало и конец истечения порошка из воронки фиксировали секундомером. Проводили пять параллельных определений.

Текучесть порошка ( $\tau$ ) в секундах определяют по формуле 2.2:

$$\tau = ft, \quad (2.2)$$

где  $f$  – корректирующий коэффициент;

$t$  – время истечения порошка, с.

## 2.4 Методики получения и исследования спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

### 2.4.1 Статическое прессование в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди

Прессование проводили с помощью гидравлического пресса для брикетирования (рис. 2.15), при нагрузке 1, 3, 5 и 7 т/см<sup>2</sup>.



Рисунок 2.15 – Гидравлический пресс для брикетирования

Плотность прессовки определяли по формуле 2.3:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4m}{\pi D^2 H}, \quad (2.3)$$

где  $\rho$  – плотность прессовки, г/см<sup>3</sup>;

$m$  – масса прессовки, г;

$D$  – диаметр прессовки, см;

$H$  – высота прессовки, см.

Относительная плотность прессовки определяли по формуле 2.4:

$$\vartheta = \frac{\rho}{\rho_{Cu}}, \quad (2.4)$$

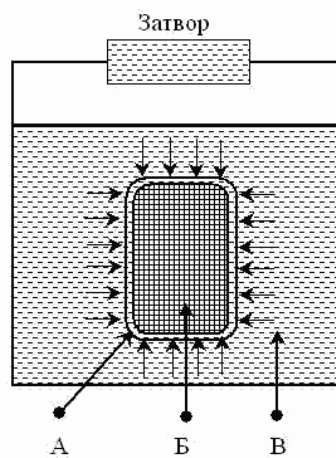
где  $\rho_{Cu}$  – плотность меди (8,9 г/см<sup>3</sup>).

#### 2.4.2 Изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди

Изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди проводили в гидростате н« EPSI» СІР 400-200\*1000У (рис. 2.16). Процесс изостатического прессования схематически приведен на рис. 2.17.



Рисунок 2.16 –Изостатический пресс «EPSI»



А – резиновая форма, Б – компактируемая заготовка, В – рабочая жидкость (вода)

Рисунок 2.17 – Схема изостатического прессования

Высокое гидростатическое давление прикладывается к электроэрозионной порошковой меди при температуре окружающей среды. Вода или масло используются как среда, передающая давление. Преимущества холодного изостатического прессования – пригодность для изделий сложной формы, повышенная плотность и прочность прессовок, возможность прессования без связки. Технические характеристики: рабочее давление – 400 МПа, внутренний диаметр – 200 мм, длина – 1000 мм, объем – 31,4 л.

На первом этапе прессования электроэрозионную порошковую медь помещали в гибкую резиновую форму и предварительно вручную уплотняли до плотности 3,1847 г/см<sup>3</sup>. Далее образцы помещали в рабочую камеру пресса при температуре 18°C, давление нагнетали до необходимой величины, при этом давлении образец выдерживался в течение 2 минут, после чего давление снижали до атмосферного и скомпактированные образцы извлекали из резиновой формы. Были использованы следующие давления изостатического прессования 300 МПа, 2 минуты.

#### 2.4.3 Спекание электроэрозионной порошковой меди

Скомпактированные образцы спекали в высокотемпературной печи «Nabertherm» VHT 8/22 (рис. 2.18) в вакууме при температуре 900-1000 °С в течение 1 часа.

Печь «Nabertherm» – универсальная лабораторная печь с теплоизоляцией и нагревателями из графита, включающая в себя трансформатор, водяное охлаждение и вакуумную систему, состоящую из вакуумного насоса и клапанов, автоматическую систему подачи газа. Печь объемом 8 литров с рабочей камерой 170x240x200 мм, внешними размерами 1250x1100x2000 мм, мощность 27 кВт, максимальная температура нагрева 2200°C в атмосфере аргона или азота и 2000°C в вакууме при остаточном давлении 10-2 мбар.



Рисунок 2.18 – Высокотемпературная печь «Nabertherm»

#### 2.4.4 Подготовка к анализу спеченных образцов порошковой меди

Для резки был использован автоматический высокоточный настольный отрезной станок «Accutom-5» (рис. 2.19) с отрезным алмазным диском для резки керамик и минералов «MOD 15».



Рисунок 2.19 – Автоматический высокоточный настольный отрезной станок «Accutom-5»

Шлифование и полирование микрошлифов спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди проводили с помощью шлифовально-полировального станка для ручной пробоподготовки «LaboPol-5» (рис. 2.20).



Рисунок 2.20 – Шлифовально-полировальный станок для ручной пробоподготовки «LaboPol-5»

Шлифование производили металлографической бумагой с крупным (№№ 60-70) и мелким зерном (№№ 220-240). В процессе шлифования образец периодически поворачивали на  $90^\circ$ . Смывали частицы абразива водой и подвергали полированию на круге суспензиями из оксидов металла ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). После достижения зеркального блеска, поверхность шлифа промывали водой, спиртом и просушивали фильтровальной бумагой. Поверхность подтравливали 10%-м раствором азотной кислоты.

#### 2.4.5 Металлографические исследования спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

Исследование микроструктуры образцов (по поперечному шлифу) проведено с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D (рис. 2.21), растрового (сканирующего) электронного микроскопа QUANTA 600

FEG (рис.2.10), инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51 (рис. 2.22).

Quanta 200 3D – электронно-ионный сканирующий микроскоп имеющий электроннолучевую колонну и оснащенный вольфрамовым катодом. Прибор имеет ускоряющее напряжение 150 эВ ... 30 кВ и разрешение 3,5 нм при 35 кВ; в режиме естественной среды; и менее 15 нм при 1 кВ в режиме вакуума. Прибор идеален для анализа внутреннего строения объектов. В состав прибора включено программное обеспечение для автоматизированной подготовки проб к анализу на просвечивающем микроскопе.



Рисунок 2.21 – Электронно-ионный сканирующий микроскоп Quanta 200 3D

OLYMPUS GX51 – исследовательский микроскоп предназначен для получения в отражённом свете: светлопольных и темнопольных изображений; изображений дифференциального интерференционного контраста (DIC);



изображений в поляризованном свете. Предельное увеличение микроскопа:  $\times 1000$  (сменные объективы  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ ,  $\times 50$ ,  $\times 100$ ). Микроскоп OLYMPUS GX51 дополнительно оснащен прецизионным сканирующим автоматизированным столом PS 11, цифровой микроскопной видеокамерой SIMAGIS 2P-2C и системой автоматизированного анализа изображений “SIAMS Photolab” (SIMAGIS Research) и ImageScope M.



Рисунок 2.22 – Оптический инвертированный микроскоп «OLYMPUS GX51»

#### 2.4.6 Определение пористости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

Пористость спеченных образцов определяли с помощью оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51 (рис. 2.22) с программным обеспечением для количественного анализа изображения. Подготовленные образцы не имели следов шлифования, полирования или выкрашивания структурных составляющих. Шлиф изготавливали по поперечному сечению (излому) целого изделия или части его площадью  $< 2 \text{ см}^2$ . ПО “SIAMS Photolab”, которым оснащен микроскоп, разработано с учётом специфики применения методов цифровой микроскопии и анализа изображений для металлографического анализа соединений.

#### 2.4.7 Определение твердости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

Испытания твердости образцов по поверхности и поперечному шлифу проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 (рис.2.23) по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 50 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТом 9450-76 (Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составило 15 с.

Автоматизированный микротвердомер AFFRI DM-8 (по Виккерсу) обеспечивает проведение измерений микротвердости в автоматическом режиме с построением кривых распределения микротвердости.



Рисунок 2.23 – Микротвердомер «AFFRI DM-8»

Использование автоматической системы анализа изображения PRECIDUR® позволяет проводить измерения в ручном режиме или полностью автоматизировать процесс измерения микротвердости. Для данного прибора существует определенный набор команд, с помощью которых можно задавать параметры проведения микроиндентирования с учетом особенностей каждой конкретной задачи исследования.

## 2.4.8 Определение электропроводности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

Экспериментальные исследования электропроводности выполнены на спеченных образцах размерами 10×10×50 мм из электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1.

Сопротивление образцов измерялось цифровым микроомметром DLRO10X фирмы Megger (рис.2.24), после чего рассчитывалось удельное сопротивление материала  $\eta$  и его проводимость  $r'$  по известным формулам (2.5-2.6):

$$\eta = R \frac{S}{l}, \quad (2.5)$$

$$r' = \frac{1}{\eta}, \quad (2.6)$$

где  $R$  – сопротивление образца;

$S$  – площадь поперечного сечения образца;

$l$  – длина образца.



Рисунок 2.24 – Цифровой микроомметр DLRO10X фирмы Megger

DLRO10X представляют собой микроомметр, который может измерять сопротивление в диапазоне от  $0,1\mu\Omega$  до  $2\text{k}\Omega$ . Прибор выдает максимальный ток  $10\text{A}$  постоянного тока, который автоматически выбирается прибором в зависимости от значения измеряемого сопротивления. Использование 4-х проводной методики измерения сопротивления удаляет собственное сопротивление измерительных проводов из конечного результата. Измерение прямым и обратным током нивелирует эффект наведенного на тестируемый объект напряжения. Измерение сопротивления занимает обычно около 2.5 секунд и показывает измеренные значения прямым, обратным токами и среднее.

## 2.5 Методики получения и исследования гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди

### 2.5.1 Электролиты и составы, использованные для получения гальванических покрытий

Все использованные в работе электролиты и составы приобретены в фирме ООО «24 КАРАТА». Юридический адрес: г. Москва, Проспект Вернадского д. 86.

#### 2.5.1.1 Электролит гальванического блестящего меднения

Предназначен для гальванического нанесения чистой меди на изделия декоративного и промышленного назначения. Покрытие имеет необычайно насыщенный и блестящий ярко-медный цвет. Технологические параметры и характеристики покрытия электролитом гальванического блестящего меднения представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технологические параметры и характеристики покрытия электролитом гальванического блестящего меднения

Технологические параметры и характеристики	Параметры и описание
Тип	Гальваническая медь 99.5-99.9.
Материал анода	Анодная медь марки АМФ,М-1,М-2
Соотношение площадей анод-катод	1:1
Материал ванны	Химстекло, пластик, полипропилен
Рабочая температура	18-25°C (комнатная, подогрев не требуется, не нагревать выше 29°C)
Напряжение	2-5 вольта
Диапазон плотности тока	5,0-10,0 А на кв. дм.
Скорость осаждения	От 1 мкм 1 мин. (при 5А на кв.дм.)
Перемешивание	Обязательно (высокоскоростное перемешивание предпочтительно)

Обрабатываемые изделия должны быть тщательно очищены, активированы и промыты. Не допускаются остатки полировальных паст и посторонних веществ. Не рекомендуется контакт с другими изделиями, веществами и руками.

Погружение в ванну только под током – 0.5 А/дм.кв.

#### 2.5.1.2 Состав электрохимического обезжиривания (универсальный)

Состав предназначен для обезжиривания металлических изделий перед нанесением гальванических покрытий, в том числе ювелирных и сложно профильных технических изделий. Технологические параметры и характеристики составом электрохимического обезжиривания представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технологические параметры и характеристики составом электрохимического обезжиривания

Технологические параметры и характеристики	Параметры и описание
Материал анода	Нержавеющая сталь, никель и нержавеющая сталь покрытая никелем
Соотношение площадей «анод - катод»	1:1
Материал ванны	Химстекло, пластик, полипропилен, нержавеющая сталь (в этом случае ванна является анодом)
Рабочая температура	18-25 С
Напряжение на ванне	6-12 В
Вытяжка	Не обязательна

Изделия завешиваются в ванну катодно (на изделие подавать (-)).

Если изделия загрязнены смазочными маслами и полировальными пастами, по возможности предварительно отмыть их в органических растворителях. При накоплении излишнего количества осадка в ванне и масляной пленки на поверхности электролита, применить меры к их удалению (фильтрация). Электролит содержит щелочные компоненты, поэтому рекомендуется после завершения процесса слить рабочую жидкость в исходную емкость.

Если желаемый результат не достигнут, то возможно кратковременное изменение полярности на изделии (+) на 30-60 секунд. Затем снова повторить процесс в стандартной полярности (-) на детали для удаления адсорбированного на поверхности изделия кислорода. Время процесса от 1 до 5 минут (определяется индивидуально), в зависимости от степени загрязнения детали. После окончания процесса деталь промыть в проточной воде.

## 2.5.1.3 Раствор для электрохимической активации металлов

Раствор предназначен для электрохимической активации металлов перед нанесением гальванического покрытия. Технологические параметры и характеристики состава электрохимического обезжиривания представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технологические параметры и характеристики состава электрохимического обезжиривания

Технологические параметры и характеристики	Параметры и описание
Материал анода	Нержавеющая сталь
Соотношение площадей «анод-катод»	1:1
Материал ванны	Химстекло, пластик, полипропилен
Рабочая температура	18-30°C (комнатная, подогрев не требуется)
Плотность тока	0,5-5 А/дм <sup>2</sup>
Напряжение произвольное	Оценивается визуально до слабого «кипения» детали

Поставляется в виде концентрата, который растворяется в дистиллированной воде в соответствии с пропорциями 1/10 или указанной на упаковке концентрата. Возможна поставка в готовом виде.

Погружать в ванну на подвесах, детали, максимально очищенные механическим и химическим способом, а также промытые дистиллированной водой после процесса «электроочистки» во избежание быстрого загрязнения металла.

Плотность тока необходимо поднимать плавно, во избежание слишком бурной реакции и появления очагов почернения на детали. В случае появления очагов почернения на детали – остановить процесс, механически удалить налет, промыть деталь в дистиллированной воде.

После активации требуется тщательная промывка деталей в дистиллированной воде. Не допускается контакт деталей с другими деталями, веществами и ру-

ками. При неудовлетворительном результате процесс можно повторить. Процесс активации связан с выделением газов –вытяжка обязательна. Загрязненный раствор необходимо фильтровать. Пожелтевший раствор не может быть использован.

#### 2.5.1.4 Электролит гальванического никелирования подслоный (кислый)

Электролит предназначен для гальванического нанесения первичного подслоя никеля на изделия из сплавов на основе железа, меди. Технологические параметры и характеристики покрытия подслоным электролитом гальванического никелирования представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технологические параметры и характеристики покрытия подслоным электролитом гальванического никелирования

Технологические параметры и характеристики	Параметры и описание
Тип	Гальванический никель – 99,5-99,9
Материал анода	Анодный никель марок НПАН, НПА-1, НПА-2
Соотношение площадей анод – катод	1:1
Материал ванны	Химстекло, пластик, полипропилен
Рабочая температура	18-30 °С (комнатная, подогрев не требуется)
Напряжение	0,7-3,0 вольта (поддерживая рекомендуемую плотность – 2-10 А на кв.дм)
Рекомендуемый диапазон плотности тока	5,0-10,0 А на кв. дм.
Скорость осаждения	1 мкм -1 мин
Перемешивание	Необязательно
Вытяжная вентиляция	Обязательно

Благодаря применению данного электролита обеспечивается эффективная адгезия, определяющая в дальнейшем прочность сцепления последующих покры-



тий. Электролит не следует применять при покрытии изделий, эксплуатируемых при значительных механических нагрузках. Электролит не предназначен для нанесения финишного покрытия и толстых слоев никеля. Цвет – серый, полуматовый, с характерным для никелированных изделий оттенком

Учитывая высокую кислотность электролита, возможно совмещение в одной ванне процедур активации и нанесения первичного подслоя, (изделия заведываются в ванну без тока на 1-5 минут и затем подается рабочий ток). Покрытия из электролита получаются напряженными и поэтому толщина покрытия должна быть минимальной до «цвета» никеля.

Признаками достаточной плотности тока является выделение газов с поверхности детали.

Обрабатываемые изделия должны быть тщательно очищены, обезжирены, активированы и промыты. Не допускаются остатки полировальных паст и иных веществ. Не рекомендуется контакт с иными изделиями, веществами и руками.

После операции удалить из электролита аноды. При долговременном использовании рекомендуется фильтрация.

Электролит хранится в плотно закрытых емкостях, в специальном месте, не содержащем кислотных компонентов в соответствии с требованиями техники безопасности региона пользователя.

### 2.5.2 Аноды, использованные для получения гальванических покрытий

Для нанесения подслоя никеля и гальванических медных покрытий применяли никелевые и медные пластины (150x50x5,0 мм), представленные на рисунках 2.25 и 2.26.



Рисунок 2.25 –Анод медный АМФ



Рисунок 2.26 –Анод никелевый НПА-1

### 2.5.3 Получение гальванических покрытий

Получение гальванических медных покрытий было произведено на гальванической установке модель L1-210 AS v2, технические характеристики которой представлены в таблице 2.6.

Гальваническая установка L1-210 AS v2 – компактный миниатюрный гальванический аппарат для ювелирных и часовых мастерских с вытяжной системой химических паров. Предназначен для гальванического осаждения золота, серебра, родия, меди, никеля и других металлов.

Таблица 2.6 – Технические характеристики гальванической установки L1-210 AS v2

Технические характеристики	Параметр и описание
Панель управления	Цифровая панель управления с двойным переключением напряжения
Напряжение для ванны	0-7,5 В
Напряжение для карандаша	0-12 В
сила тока, макс	10А
материал корпуса	Нержавеющая сталь
Габариты ДхШхВ	260 x 300 x 440 мм
Вес	14 кг
Электропитание	220 В

Внешний вид гальванической установки L1-210 AS v2 представлен на рис. 2.27.



Рисунок 2.27 – Внешний вид гальванической установки L1-210 ASv2

#### 2.5.4 Исследование микроструктуры гальванических покрытий

Исследование микроструктуры образцов (по поперечному шлифу) с нанесенными на него гальваническими покрытиями проведено с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D (рис. 2.21) и инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51 (рис. 2.22).

Металлографические исследования (микроструктуру, толщину слоя покрытия, состояние поверхности покрытия) выполняли также на оптическом микроскопе инвертированного типа фирмы «OLYMPUS GX51».

Поверхность образцов шлифовали и полировали. Шлифование производили металлографической бумагой с крупным (№№ 60-70) и мелким зерном (№№ 220-240). В процессе шлифования образец периодически поворачивали на  $90^\circ$ . Смывали частицы абразива водой и подвергали полированию на круге суспензиями из оксидов металла ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). После достижения зеркального блеска, поверхность шлифа промывали водой, спиртом и просушивали фильтровальной бумагой.

#### 2.5.5 Определение шероховатости поверхности гальванических покрытий

Шероховатость поверхности определяли с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра (SURTRONIC 25, Великобритания) (рис. 2.28).

Автоматизированный прецизионный контактный профилометр SURTRONIC 25 применяется для быстрого и точного определения параметров шероховатости поверхностей изделий, сечение которых в плоскости измерения представляет прямую линию на рабочих местах в цехах, контрольных пунктах промышленных предприятий, различных отраслей машиностроения, научно-исследовательских институтах.



Рисунок 2.28 – Профилометр «SURTRONIC 25»

Измерение линейного профиля поверхности проходит путем измерения вертикального отклонения алмазного наконечника (щупа). Щуп перемещался под минимальной нагрузкой с постоянной скоростью в условиях механического контакта с образцом. Surtronic 25 работает как от встроенных аккумуляторов, так и от внешнего источника питания. Surtronic 25 имеет multifunctional порт RS-232, с помощью которого возможно передавать данные на принтер для печати или на компьютер для последующего анализа с использованием дополнительного программного обеспечения Talysprofile.

Специальные функции позволяют получать вертикальное/горизонтальное отражение профиля, искусственно осуществлять срез профиля, тем самым симулировать износ поверхности, увеличивать отдельные участки для более подробного рассмотрения, получать инвертированный профиль, исключать из расчета «нежелательные» участки профиля, удалять форму, а также рассчитывать по отдельности волнистость и шероховатость.

По результатам измерений определяется поверхностный профиль вдоль прямой линии и с помощью программного обеспечения рассчитывают параметры шероховатости поверхности. Прибор может определять 35 параметров шероховатости согласно стандартам, ГОСТ 2789-73, ISO, ANSI, JIS, DIN.

Технические характеристики автоматизированного прецизионного контактного профилометра SURTRONIC 25 представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Технические характеристики профилометра SURTRONIC 25

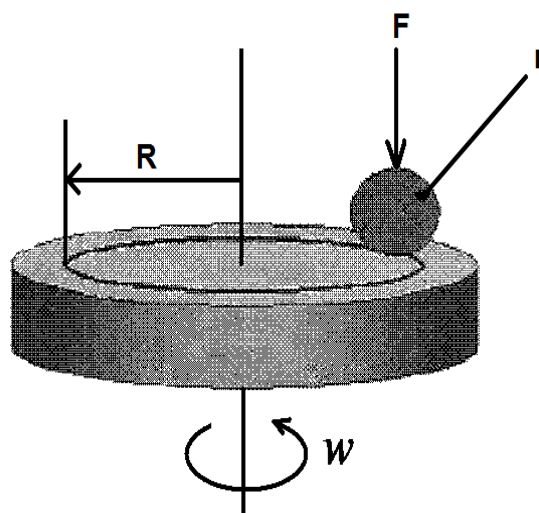
Измерительный шуп	
Ход шупа	300 мкм (0.012 in)
Разрешение	0.01 мкм (0.04 μin)
Точность	2% of reading + LSD мкм
Система измерения	индуктивный
Измерительное усилие	150-300 мг
Алмазный наконечник	Радиус 5 мкм (200 μin)
Профилометр	
Длина измерения	0.25, 0.8, 2.5, 8 мм (0.01, 0.03, 0.1, 0.3 in)
Цифровой фильтр	2CR или Гаусс (селективность)
Управляемая длина измерения	0.25-25 мм (0.01 - 0.98in)
Скорость перемещения	1 мм/с (0.04 in/sec)
Параметры	Ra, Rz, Rt, Rp, Rmr, Rrc, Rsm, Rz1max, Rsk, Rda
Диапазон измерения по параметрам	
Ra, мкм	от 0,03 до 6,35
Погрешность по параметру Ra	3%
Ry, Rmax, мкм	от 0,2 до 25,3
Rz, мкм	от 0,2 до 25,3
Сохранение данных	Результаты 100 измерений
Максимальная площадь измерения	127x85x60 мм (5x3.35x2.4 in)

## 2.5.6 Определение коэффициента трения и скорости износа гальванических покрытий

Коэффициент трения и скорость износа поверхности образца и контртела измеряли на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером (рис. 2.29), по стандартной схеме испытания «шарик-диск» (рис. 2.30).



Рисунок 2.29 – Схема автоматизированной машины трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария)



$R$  – радиус кривизны износа;  $r$  – радиус

Рисунок 2.30 – Стандартная схема испытания «шарик-диск»

Высокотемпературный трибометр производства фирмы CSM Instruments производит измерения усилий как в режиме линейного возвратно-поступательного, так и вращательного движений. Все трибометры компании CSM имеют характерную особенность, заключающуюся в том, что при достижении заранее установленной пороговой величины коэффициента трения либо при определенном количестве циклов, происходит автоматическая приостановка эксперимента. Технические характеристики трибометра приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8 – Технические характеристики трибометра фирмы CSM Instruments

Диапазон нагрузок	до 60 Н
Разрешение по нагрузке	30 мН
Макс. сила трения	20 Н
Разрешение по силе трения	5 мН
Максимальная температура	1000°C
Скорость вращения	0,3-500 об/мин
Максимальный испыт. радиус	30 мм
Максимальный крутящий момент	450 мНм
Линейный модуль	
Длина хода при линейном перемещении	60 мм
Скорость	до 100 мм/сек
Частота	1,6 Гц при полном ходе до 10 Гц при огранич. ходе

Образец устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из стали 100Cr6. С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.

Подготовка к испытанию включала:

а) калибровку скорости и вращения мотора, калибровку тангенциального смещения датчика и калибровку радиуса;



б) установку параметров испытания с помощью специального программного обеспечения (программа InstrumXforTribometer).

Испытания проводили на воздухе при нагрузке 1,5 Н и линейной скорости 4 см/сек, радиусом кривизны износа 8-9 мм, путь трения составлял 100 и 200 метров. В результате проведенных испытаний оценивали износостойкость образца и статистического партнера (шарика) по фактору износа по формуле 2.7:

$$W = V / (P \cdot l), \quad (2.7)$$

где  $W$  – интенсивность износа,  $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,

$V$  – объем удаленного материала,  $\text{мм}^3$ ,

$P$  – нагрузка, Н,

$l$  – путь трения, м.

Определив диаметр износа шарика с помощью оптического инвертированного микроскопа OlympusGX 51, объем удаленного материала на шарике считали по следующей формуле 2.8:

$$V = \pi \cdot h^2 \cdot (r - (1/3) \cdot h), \quad (2.8)$$

где  $h = r - (r^2 - [d/2]^2)^{1/2}$  – высота сегмента, мм,

$d$  – диаметр износа, мм;

$r$  – радиус шарика, мм.

Объем удаленного материала определяли по сечению дорожки износа на поверхности образца с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра Surtronic 25 производства фирмы TaylorHobson. Объем удаленного материала образца определяли по формуле 2.9:

$$V = s \cdot l, \quad (2.9)$$

где  $l$  – длина окружности, мм;

$s$  – площадь поперечного сечения дорожки износа,  $\text{мм}^2$ .

После испытаний были изучены поверхности разрушения обоих компонентов пары трения: контртела (шарик) и образца (медное покрытие); контртела (шарик) и образца (медное покрытие плюс наночастицы меди).

### 2.5.7 Определение твердости гальванических покрытий

Испытания твердости покрытий по поверхности проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости AFFRI DM-8 (рис.2.23) по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 25 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТом 9450-76 (Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составило 15 с.

## 2.6 Выводы к главе 2

1. Для выполнения намеченных исследований была выбрана электротехническая медная проволока, отходы которой на предприятиях РФ скапливаются в наибольшем объеме. В качестве рабочих жидкостей использовались кислородсодержащая – вода дистиллированная и углеродсодержащая – керосин осветительный.

2. При решении поставленных задач использовались современные методы испытаний и исследований, в том числе:

– гранулометрический состав электроэрозионной порошковой меди определяли на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 NanoTec» и атомно-силовом микроскопе «SmartSPM» фирмы «AIST-NT»;

– определение формы и морфологии поверхности частиц, рентгено-спектральный микроанализ, исследование элементного состава электроэрозионной порошковой меди проводили с помощью электронно-ионного сканирующего растрового микроскопа «QUANTA 600 FEG» и энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы «EDAX»;

– рентгеноструктурный (фазовый) анализ электроэрозионной порошковой меди был проведен на аналитическом рентгеновском дифрактометре ARL9900 Intellipower Workstation;

- насыпную плотность электроэрозионной порошковой меди определяли по ГОСТ 19440-94;
- текучесть электроэрозионной порошковой меди определяли по ГОСТ 20899-98;
- изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди проводили на прессе «EPSI» при давлении 300 МПа, а спекание – в высокотемпературной печи «Nabertherm» в вакууме при температуре 900 °С и 1000 °С;
- гальванические медные покрытия получали на гальванической установке модель L1-210 AS v2;
- шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра SURTRONIC 25;
- механическую обработку спеченных образцов и гальванических покрытий проводили с помощью автоматического высокоточного настольного отрезного станка «Accutom-5» и шлифовально-полировального станка «LaboPol-5»;
- морфологию и микроструктуру спеченных образцов и гальванических покрытий определяли с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, растрового электронного микроскопа QUANTA 600 FEG, инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51;
- плотность спеченных образцов определяли с помощью инвертированного оптического микроскопа OLYMPUS GX51;
- твердость спеченных образцов и гальванических покрытий определяли с помощью микротвердомера «AFFRI DM-8»;
- электропроводность определяли на цифровом микроомметре DLRO10X;
- коэффициент трения и скорость износа поверхности гальванических покрытий и контртела измеряли на автоматизированной машине трения Tribometer CSM Instruments и др.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ

#### 3.1 Технология получения электроэрозионной порошковой меди из отходов

Схема получения порошковой меди ЭЭД представлена на рис. 3.1. Технология получения электроэрозионной порошковой меди из отходов электротехнической медной проволоки представлена в табл. 3.1.

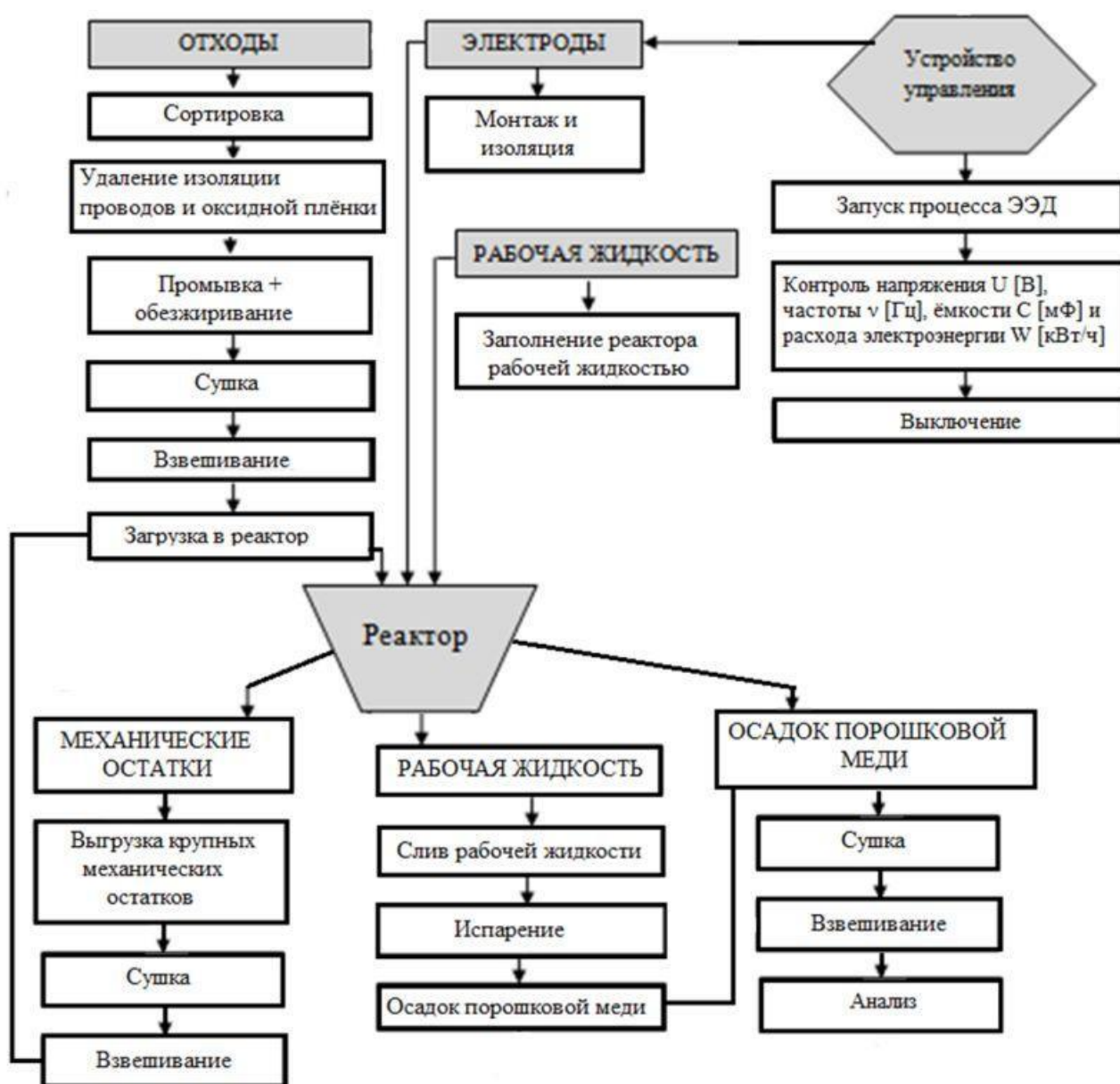


Рисунок –3.1. Схема получения порошковой меди ЭЭД

Таблица 3.1 – Технология получения электроэрозионной порошковой меди

1 ЭТАП – ПОДГОТОВКА К ПРОЦЕССУ ЭЭД		
ОТХОДЫ МЕДИ	Сортировка	Отбор отходов одного вида и чистоты
	Подготовка отходов	Отходы зачищаются от внешних загрязнений, удаляется изоляция проводов, с помощью наждачной бумаги счищается оксидная плёнка с поверхности провода. Далее крупные куски материала распиливаются на отрезки 2-5 см длиной, что обеспечивает большую площадь соприкосновения элементов.
	Обезжиривание	Кипячение в слабом содовом растворе
	Промывка	Промывка в дистиллированной воде
	Сушка	30 мин при $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Взвешивание	Определение массы загрузки с помощью весов
ЭЛЕКТРОДЫ	Монтаж электродов	Отрезки отходов длиной 5-7 см закрепляются в клеммах-крокодилах, с прикреплёнными к ним проводами, обеспечивающими хорошую проводимость электрического тока. Изолирование токопроводящих частей клемм-крокодилов изоляцией.
РЕАКТОР	Заполнение реактора рабочей жидкостью	Рабочая жидкость (вода\керосин) наливают так, чтобы электроды были полностью погружены в жидкость, и имелось ещё 1-2 см жидкости над электродами.
2 ЭТАП – ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ		
УСТАНОВКА ЭЭД	Включение	Включение производится в несколько стадий: включение установки в сеть постоянного тока; подача напряжения на электроды; установка заданного значения ёмкости разрядных конденсаторов; установка заданного значения напряжения на электродах; установка заданного значения частоты следования импульсов до требуемой величины.
	Контроль основных электрических показателей процесса	Контроль основных электрических показателей процесса напряжения, частоты, ёмкости, расход электроэнергии $W$ [кВт/ч]. В случае частого накопления заряда с последующим его выбросом, сопровождающимся сильным хлопком, требуется изменить положение электродов, до состояния, когда большие заряды не накапливаются.

3 ЭТАП – ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ		
ЭЛЕКТРОДЫ	Удаление электродов	Удаление электродов из реактора, проверка целостности изоляции, состояния самих пластин
ОТХОДЫ	Выгрузка отходов	Оставшиеся отходы сушатся на воздухе и взвешиваются, после чего готовы к дальнейшему использованию.
РАБОЧАЯ ЖИДКОСТЬ	Слив рабочей жидкости	Рабочая жидкость переносится в посуду для сушки
	Испарение	Рабочая жидкость испаряется с целью получения частиц, находящихся в ней во взвешенном состоянии
	Сбор осадка	Осадок порошковой меди, полученный после испарения, добавляется к осадку
ОСАДОК	Сушка	Осадок порошковой меди, осевший на дно реактора, переносится в посуду для сушки
	Взвешивание	Определение массы полученной порошковой меди с помощью весов
	Анализ	Физико-химические методы

Вначале происходит подготовка сырья, реактора, электродов. Имеющиеся отходы зачищаются от внешних загрязнений механическим способом: удаляется изоляция или обмотка проводов, с помощью наждачной бумаги счищается оксидная плёнка с имеющихся деталей. Крупные куски материала распиливаются на отрезки 2-5 см длиной, что обеспечивает большую площадь соприкосновения элементов. Перед загрузкой в реактор, материал промывается, обезжиривается, сушится и взвешивается. Реактор представляет собой сосуд из толстостенного стекла (эксикатор) с эксикаторной решеткой, на которую помещается очищенный и нарезанный материал.

Монтаж электродов производится из того же материала, который используется в процессе получения электроэрозионной порошковой меди, для этого

отрезки длиной 5-7 см закрепляются в клеммах-крокодилах, с прикрепленными к ним проводами, обеспечивающими хорошую проводимость электрического тока. Так как клеммы-крокодилы состоят из другого материала, то они изолируются изоляцией, наличие открытых мест клемм, с которыми возможен контакт диспергируемого материала недопустимо, так как они так же будут подвергаться диспергированию, что приводит к загрязнению получаемого порошкового материала частицами неостребованного вещества и чрезвычайно быстрому выходу электродов из строя. При продолжительной работе, электроды требуют замены, так как постепенно разрушаются и контакт с основной массой материала сильно затрудняется. В реактор с загруженным материалом электроды помещаются так, чтобы был плотный контакт с диспергируемым материалом.

Далее в реактор заливается рабочая жидкость, так, чтобы электроды были полностью погружены в жидкость, и имелось ещё 1-2 см жидкости над электродами, так как в случае с ЛВЖ, возможно возгорание жидкости при недостаточном её уровне.

На втором этапе происходит запуск процесса электроэрозионного диспергирования, выставление требуемых параметров и контроль за работой установки. Запуск производится в несколько стадий:

- включение установки в сеть постоянного тока;
- подача напряжения на электроды;
- установка заданного значения ёмкости разрядных конденсаторов;
- установка заданного значения напряжения на электродах;
- установка заданного значения частоты следования импульсов до требуемой величины.

В ходе процесса электроэрозионного диспергирования производится контроль качества работы установки: в случае частого накопления заряда с последующим его выбросом, сопровождающимся сильным хлопком, требуется изменить положение электродов, до состояния, когда большие заряды не накапливаются.

По истечении отведённого времени производится отключение установки, первым уменьшается частота следования импульсов, до минимальной, далее напряжение на электродах снижают до 0 В, после этого ГИ отключают от сети. На третьем этапе происходит выгрузка непродиспергированного материала и получившегося электроэрозионной порошковой меди. После прекращения процесса электроэрозионного диспергирования, из реактора вынимаются электроды, диспергируемый материал и разделитель. Оставшаяся в реакторе рабочая жидкость отстаивается, для осаждения взвешенных частиц электроэрозионной порошковой меди. Непродиспергировавший материал сушится на воздухе и взвешивается, после чего готов к дальнейшему использованию. Осадок электроэрозионной порошковой меди со дна реактора переносится в посуду и сушится.

### 3.2 Результаты исследования электроэрозионной порошковой меди, полученной диспергированием в воде

#### 3.2.1 Постановка факторного эксперимента с целью определения оптимальных электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования для диспергирования медных отходов

Определение оптимальных электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования постановкой полного факторного эксперимента [98] проводили по производительности процесса получения электроэрозионной порошковой меди.

Для постановки факторного эксперимента были выбраны уровни и интервалы варьирования факторов (табл. 3.2).



Таблица 3.2 – Уровни и интервалы варьирования

Наименование	Факторы		
	X <sub>1</sub> (С, мкФ)	X <sub>2</sub> (f, Гц)	X <sub>3</sub> (U, В)
Основной уровень	35,5	80	200
Интервал варьирования	10	20	10,0
Верхний уровень (+)	55,5	160	250
Нижний уровень (-)	15,5	10	50

Матрица планирования эксперимента представлена в таблице 3.3.

Для определения дисперсии параметра оптимизации было проведено три опыта при нахождении факторов на основных уровнях (вода). Полученные значения параметра оптимизации  $y_u$ , его среднее значение  $\bar{y}$ , отклонения значений параметра оптимизации от его среднего значения ( $y_u - \bar{y}$ ) и квадраты их отклонений приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.3 – Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	Порядок реализации опыта	X <sub>0</sub> (Среда)	X <sub>1</sub> (С, мкФ)	X <sub>2</sub> (f, Гц)	X <sub>3</sub> (U, В)	Y (П, г/час)
1	4	+	+	+	+	16,56
2	3	+	-	+	+	10,62
3	8	+	+	-	+	4,86
4	5	+	-	-	+	1,02
5	7	+	+	+	-	1,78
6	2	+	-	+	-	1,46
7	1	+	+	-	-	0,22
8	6	+	-	-	-	0,12

Таблица 3.4 – Вспомогательная таблица для расчета  $S_{y^2}$ 

Номер опыта	$y_u$	$\hat{y}$	$(y_u - \hat{y})$	$(y_u - \hat{y})^2$
1	17,27	$\sum_{n=1}^3 y_u / 3 = 17,27$	0	0
2	17,37		+0,1	0,01
3	17,17		-0,1	0,01
$\Sigma(y_u - \hat{y})^2$				0,02

Дисперсия параметра оптимизации:

$$S_{y^2} = \sum_{n=1}^3 y_u / 3. \quad (3.1)$$

$$S_{y^2} = 17,27.$$

Находим коэффициенты модели:

$$b_0 = \Sigma y_i / N. \quad (3.2)$$

$$b_i = \Sigma x_{ij} y_i / N. \quad (3.3)$$

$$b_0 = 17,3; b_1 = 11,8; b_2 = 26,7; b_3 = 66,6.$$

Средняя квадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии:

$$S\{b_i\} = (S_y / N)^{1/2}. \quad (3.4)$$

$$S\{b_i\} = (S_y / 3)^{1/2} = 1,2.$$

Доверительный интервал коэффициентов регрессии при числе степеней свободы  $f=2$ :

$$\Delta b = \pm t \cdot S\{b_i\}. \quad (3.5)$$

$$\Delta b = \pm 4,3 \cdot 1,2 = \pm 5,5.$$

Все коэффициенты регрессии по абсолютной величине больше доверительного интервала, поэтому их можно признать статически значимыми.

Таким образом, получили модель в виде полинома первой степени:

$$Y = 17,3 + 11,8 \cdot X_1 + 26,7 \cdot X_2 + 66,6 \cdot X_3.$$

Согласно полученной модели параметр оптимизации возрастает с увеличением значений факторов  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ . Причем наибольшее влияние оказывает параметр  $X_3$ , т.е. напряжение на электродах.

Проверку адекватности модели производили по F-критерию Фишера. Для вычисления дисперсии адекватности составили вспомогательную табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Вспомогательная таблица для расчета  $S_{ад}^2$

Номер опыта	$y_j$	$\hat{y}_j$	$y_j - \hat{y}_j$	$(y_j - \hat{y}_j)^2$
1	16,56	17,02	-0,46	0,2116
2	10,62	9,7	0,92	0,8464
3	4,86	5,26	-0,4	0,16
4	1,02	1,46	-0,44	0,1936
5	1,78	1,82	-0,04	0,0016
6	1,46	1,52	-0,06	0,0036
7	0,22	0,16	0,06	0,0036
8	0,12	0,24	-0,12	0,0144
$\Sigma(y_j - \hat{y}_j)^2$				1,44

$$S_{ад}^2 = (y_j - \hat{y}_j)^2 / (N - (k + 1)). \quad (3.6)$$

$$S_{ад}^2 = 1,44 / (8 - (3+1)) = 0,36.$$

$$F_p = S_{ад}^2 / S_y^2 = 0,36 / 17,27 = 0,2.$$

Табличное значение  $F_T$ -критерия при 5 % уровне значимости и числах степеней свободы для числителя 4 и для знаменателя 2 равно 19,3.  $F_p < F_T$ . Следовательно, модель адекватна.

Полученное уравнение было использовано для крутого восхождения по поверхности отклика. Крутое восхождение начинали из нулевой точки (основные уровни):  $X_1=35,5$  мкФ,  $X_2=80$  Гц,  $X_3=200$  В (табл. 3.6). Шаг движения для фактора  $X_1$  приняли равным 3 мкФ. Вычислили шаг движения для  $X_2 = 10,5$ , фактор  $X_3 = 10,2$ .

Таблица 3.6 – Расчет крутого восхождения

Наименование	$X_1$ (С, мкФ)	$X_2$ (f, Гц)	$X_3$ (U, В)	Y
Основной уровень	35,5	80	200	–
Коэффициент $b_i$	11,8	26,7	66,6	–
Интервал варьирования $\xi_i$	10	20	10,0	–
$b_i \cdot \xi_i$	118,3	534,0	666	–
Шаг $\Delta_i$	3	10,5	10,2	–
Округленный шаг	3	10	10	–
Мысленный опыт	38,5	80	200	–
Мысленный опыт	41,5	90	210	–
Реализованный опыт 9	45,5	100	220	30,76
Мысленный опыт	47,5	110	230	–
Реализованный опыт 10	50,5	120	240	13,24
Реализованный опыт 11	55,5	130	250	16,56

По окончании эксперимента на новых уровнях было получено максимальное значение параметра оптимизации Y, которое составило 30,76 г/час. Таким образом, оптимальными параметрами для процесса получения электроэрозионной порошковой меди в воде дистиллированной являются: емкость разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжение на электродах 220 В, частота следования импульсов 100 Гц.

### 3.2.2 Оценка производительности процесса получения электроэрозионной порошковой меди в воде

Производительность процесса, химический и гранулометрический составы порошковой меди являются основными регулируемыми параметрами процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов. Химический состав электроэрозионной порошковой меди зависит от начального химического состава диспергируемого материала и химического состава применяемой рабочей жидко-

сти [58]. Производительность процесса и гранулометрический состав порошковой меди можно варьировать, изменяя электрические параметры процесса диспергирования.

Производительность процесса электроэрозионного диспергирования можно разделить на массовую производительность и количественную производительность.

Массовая производительность – масса электроэрозионной порошковой меди, полученного в единицу времени. Она обуславливается средней массой частиц порошка. Масса частиц порошковой меди зависит от среднего размера частиц и их количества. Повысить массовую производительность можно увеличением среднего размера частиц электроэрозионной порошковой меди, или увеличением количества частиц получаемого порошка [58].

Количественная производительность – количество порошковой меди, полученного в единицу времени. Количественная производительность зависит только от количества частиц порошка, поэтому повысить ее можно только за счет увеличения количества частиц получаемой порошковой меди [58].

Для изучения качества порошковой меди и производительности (П) процесса электроэрозионного диспергирования отходов меди в зависимости от изменения электрических параметров установки, была проведена серия опытов, длительностью 1 час, с варьированием ёмкости разрядных конденсаторов, частоты следования импульсов и напряжения на электродах в дистиллированной воде (табл. 3.7).

По гранулометрическому составу полученный порошковый материал классифицирован в таблице 3.7 как «мелкий» – содержащий частицы размером до 100 мкм., «крупный» – содержащий частицы размером более 100 мкм (опыты выделены заливкой).

По полученным данным, построены графики зависимостей производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от параметров установки ЭЭД.

Таблица 3.7 – Данные по оценке производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде

№ п\п	C, мкФ	f, Гц	U, В	τ, мин	Процесс	Порошковая медь	П, г/час	W, кг./кВт·час
1	2	3	4	5	6	7	8	
<b>Варьирование частоты следования импульсов</b>								
1	15,5	10	50	60	Стабильный	Мелкий	0,12	0,3
2	15,5	28	50	60	Стабильный	Мелкий	0,68	0,4
3	15,5	44	50	60	Стабильный	Мелкий	1,04	0,5
4	15,5	60	50	60	Стабильный	Мелкий	1,34	0,5
5	15,5	100	50	60	Стабильный	Мелкий	2,46	0,6
6	15,5	120	50	60	Стабильный	Крупный	2,08	0,7
7	15,5	140	50	60	Стабильный	Крупный	1,82	0,8
8	15,5	160	50	60	Нестабильный	Крупный	1,46	0,9
9	45,5	10	220	60	Стабильный	Мелкий	1,26	1,6
10	45,5	28	220	60	Стабильный	Мелкий	8,26	1,9
11	45,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	17,32	2,3
12	45,5	60	220	60	Стабильный	Мелкий	22,16	2,4
13	45,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	44,96	2,5
14	45,5	120	220	60	Стабильный	Крупный	29,32	2,6
15	45,5	140	220	60	Стабильный	Крупный	28,00	2,7
16	45,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	20,34	2,8
17	55,5	10	50	60	Нестабильный	Крупный	0,22	0,6
18	55,5	28	50	60	Нестабильный	Крупный	0,98	0,7
19	55,5	44	50	60	Нестабильный	Крупный	1,68	0,7
20	55,5	60	50	60	Нестабильный	Крупный	2,10	0,8
21	55,5	100	50	60	Нестабильный	Крупный	3,24	1,0
22	55,5	120	50	60	Нестабильный	Крупный	3,08	1,1
23	55,5	140	50	60	Нестабильный	Крупный	2,42	1,2
24	55,5	160	50	60	Нестабильный	Крупный	1,78	1,3
<b>Варьирование напряжения на электродах</b>								
1	45,5	100	50	60	Стабильный	Мелкий	4,20	0,9
2	45,5	100	100	60	Стабильный	Мелкий	9,02	1,3
3	45,5	100	150	60	Стабильный	Мелкий	17,27	2,0
4	45,5	100	200	60	Стабильный	Мелкий	32,43	2,4
5	45,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	44,96	2,5
6	45,5	100	250	60	Нестабильный	Крупный	28,78	2,9

1	2	3	4	5	6	7	8	
7	45,5	44	50	60	Стабильный	Мелкий	1,94	0,6
8	45,5	44	100	60	Стабильный	Мелкий	4,64	1,0
9	45,5	44	150	60	Стабильный	Мелкий	8,60	1,7
10	45,5	44	200	60	Стабильный	Мелкий	12,13	2,2
11	45,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	17,32	2,3
12	45,5	44	250	60	Нестабильный	Крупный	10,6	2,6
Варьирование емкости разрядных конденсаторов								
1	15,5	10	220	60	Стабильный	Мелкий	1,02	0,8
2	25,5	10	220	60	Стабильный	Мелкий	2,9	1,0
3	35,5	10	220	60	Стабильный	Мелкий	4,46	1,3
4	45,5	10	220	60	Стабильный	Мелкий	7,72	1,6
5	55,5	10	220	60	Нестабильный	Крупный	4,86	2,0
6	15,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	2,2	1,8
7	25,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	4,94	2,0
8	35,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	9,34	2,1
9	45,5	44	220	60	Стабильный	Мелкий	17,32	2,3
10	55,5	44	220	60	Нестабильный	Крупный	12,38	2,4
11	15,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	20,56	2,2
12	25,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	29,74	2,3
13	35,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	37,4	2,4
14	45,5	100	220	60	Стабильный	Мелкий	44,96	2,5
15	55,5	100	220	60	Нестабильный	Крупный	36,3	2,6
16	15,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	10,62	2,5
17	25,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	13,74	2,6
18	35,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	17,48	2,7
19	45,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	23,06	2,8
20	55,5	160	220	60	Нестабильный	Крупный	16,56	2,9

На рисунке 3.2 представлен график зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди, полученной в дистиллированной воде, от напряжения на электродах установки электроэрозионного диспергирования. Процесс проводился при двух частотах следования импульсов 44 Гц и 100 Гц, емкости разрядных конденсаторов 45,5 мкФ, с варьированием напряжения на электродах в интервале 50-250 В.



Рисунок 3.2 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от напряжения на электродах

Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от напряжения на электродах в интервале до 220 В. При напряжении на электродах 250 В и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное искрообразование. Поэтому для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов оптимальным напряжением является 220 В.

На рис. 3.3 представлен график зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди, полученной в дистиллированной воде, от частоты следования импульсов в интервале 10-160 Гц при напряжении на электродах  $U=50$  В и емкости разрядных конденсаторов  $C=15,5$  мкФ и  $C=55,5$  мкФ. На рис. 3.4 представлен график зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди, полученной в дистиллированной воде, от частоты следования импульсов в интервале 10-160 Гц при напряжении на электродах  $U=220$  В и емкости разрядных конденсаторов  $C=45,5$  мкФ.



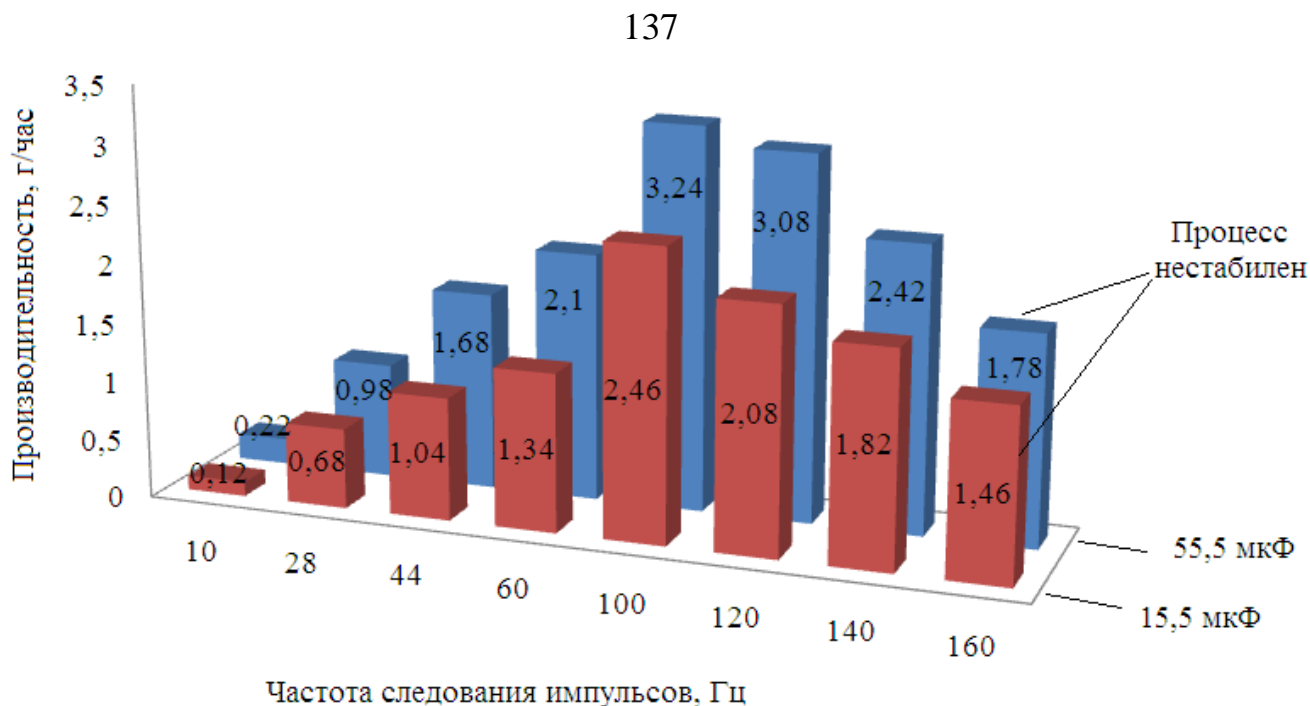


Рисунок 3.3 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от частоты следования импульсов при  $U=50$  В



Рисунок 3.4 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от частоты следования импульсов при  $U=220$  В

Экспериментально установлено, прямо пропорциональная зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от частоты следования импульсов в интервале до 100 Гц. Дальнейшее увеличение частоты следования импульсов до 120-140 Гц приводит к уменьшению порошкообразования. При частоте следования импульсов 160 Гц и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное искрообразование и слипание частиц порошкового материала.

Таким образом, можно увеличивать количественную производительность процесса электроэрозионного диспергирования, увеличивая рабочую частоту генератора импульсов. Однако, это увеличение ограничивается временем заряда и разряда разрядных конденсаторов и быстродействием тиристоров зарядного и разрядного коммутаторов. Для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в дистиллированной воде интервал частоты следования импульсов 44-100 Гц является оптимальным. Учитывая качественные характеристики полученной электроэрозионной порошковой меди, а именно количество крупно-размерной фракции, для получения электроэрозионной порошковой меди с более узким распределением частиц, оптимальной является частота следования импульсов 44 Гц.

График зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от емкости разрядных конденсаторов представлен на рисунке 3.5. Процесс проводился при частотах следования импульсов 10 Гц, 44 Гц 100 Гц и 160 Гц, напряжении на электродах 220 В с варьированием емкости разрядных конденсаторов в интервале 15,5-55,5 мкФ.

Экспериментально установлено, что при различных значениях частоты следования импульсов получена прямо пропорциональная зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от емкости разрядных конденсаторов в интервале 25,5-45,5 мкФ. При емкости разрядных конденсаторов 55,5 мкФ и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное искрообразова-

ние. Поэтому для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов оптимальной емкостью разрядных конденсаторов является 45,5 мкФ.

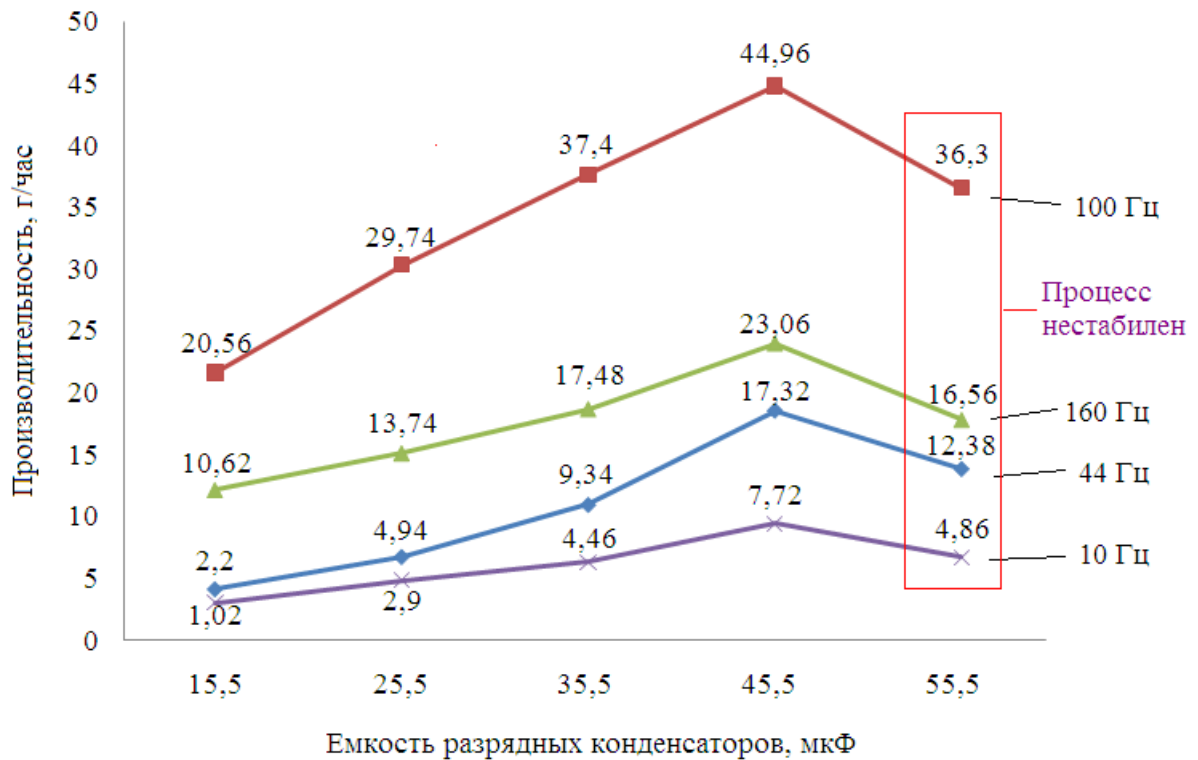


Рисунок 3.5– Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде от емкости разрядных конденсаторов при  $U=220$  В

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных исследований по оценке производительности процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в воде дистиллированной в зависимости от изменения электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования установлено:

- для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в дистиллированной воде оптимальными электрическими параметрами установки является емкость разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжение на электродах 220 В, частота следования импульсов 44-100 Гц;

- изменением емкости разрядных конденсаторов и напряжения установки ЭЭД можно регулировать массовую производительность процесса ЭЭД, а изменением рабочей частоты установки ЭЭД – количественную производительность

процесса. Это подтверждает квадратичная зависимость массы получаемого порошка от напряжения и линейная зависимость массы получаемого порошка от емкости конденсаторов.

Также, в ходе проведенных исследований установлено, что расход электроэнергии процесса электроэрозионного диспергирования меди в дистиллированной воде составляет 1-3 кВт/час на 1 кг порошковой меди, поэтому процесс электроэрозионного диспергирования является энергоэффективным.

Для дальнейших физико-химических исследований была использована электроэрозионная порошковая медь, полученная методом электроэрозионного диспергирования в воде при оптимальных электрических параметрах установки: емкость разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжение на электродах 220 В, частота следования импульсов 44 Гц. Результаты исследований опубликованы в статьях автора [99-121].

### 3.2.3 Результаты исследования электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой

Рентгеноспектральный микроанализ проведен с целью выявления распределения элементов по поверхности частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой. Для выполнения исследования были сделаны снимки на растровом электронном микроскопе «QUANTA 600 FEG», представленные на рис. 3.6. Затем в точках 1-6, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках поверхности образца электроэрозионной порошковой меди с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп QUANTA 600 FEG, (рис. 3.7).

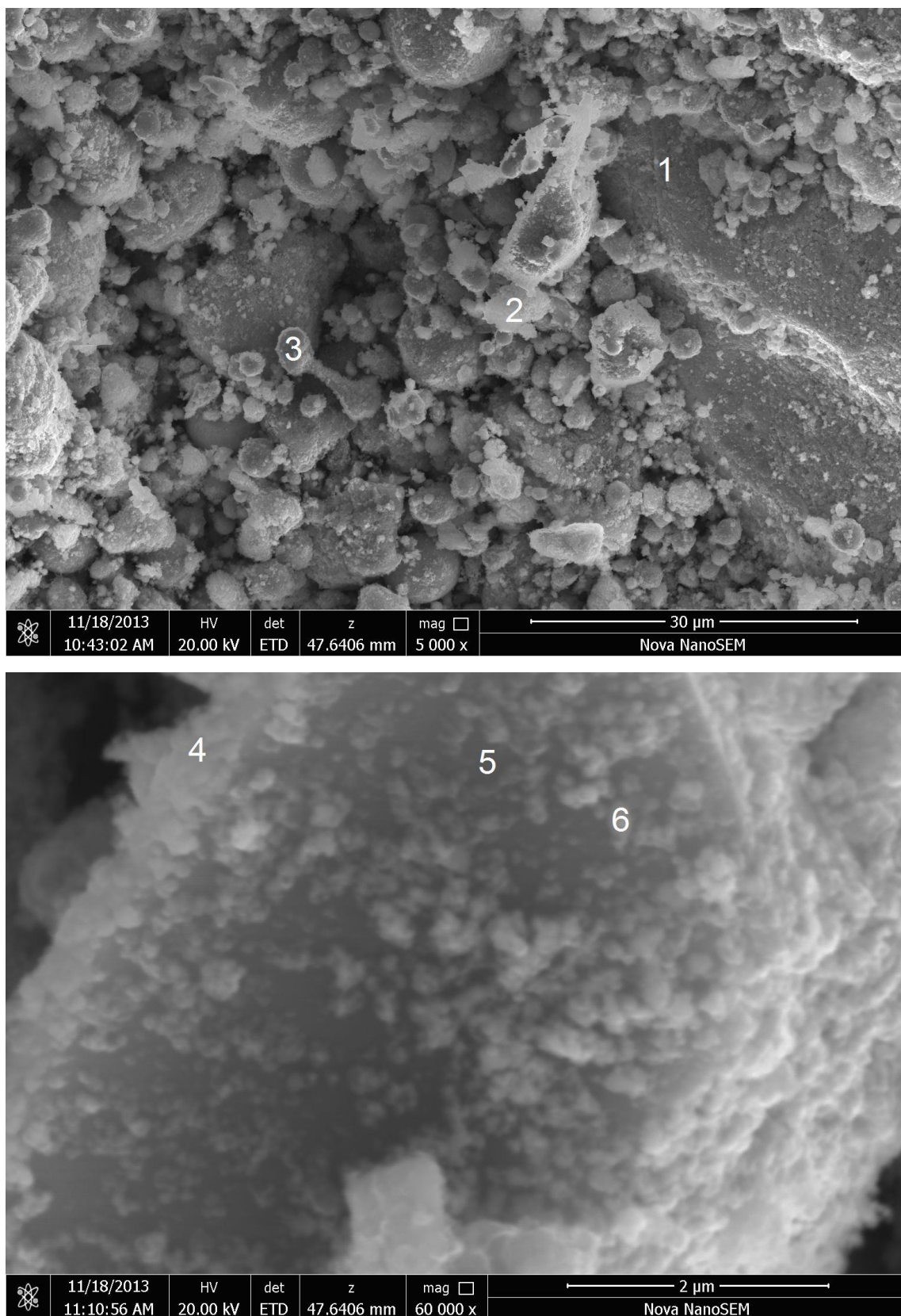
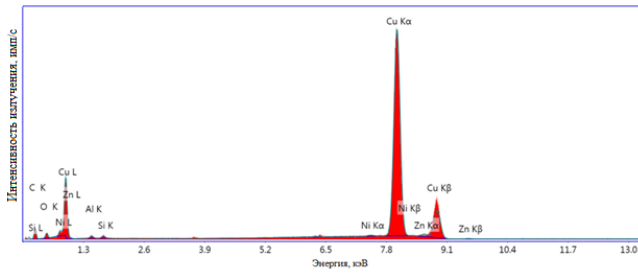
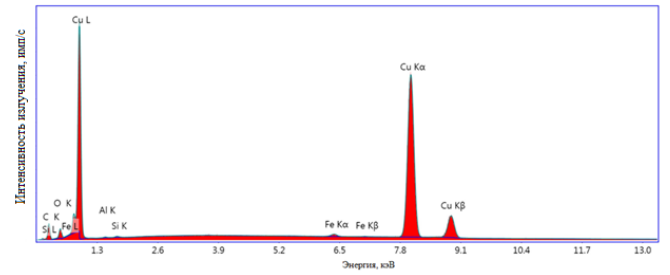


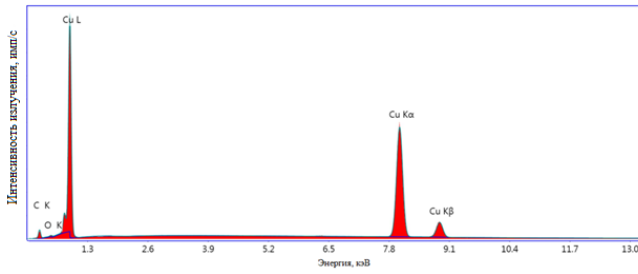
Рисунок 3.6 – Точки проведения рентгеноспектрального микроанализа электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой



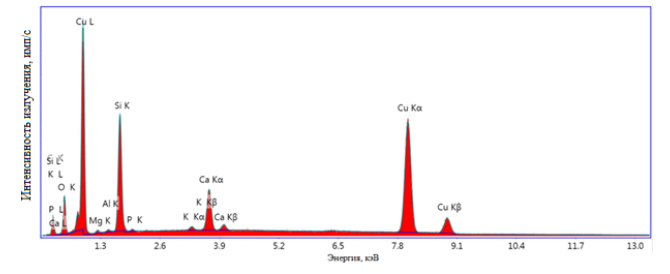
а) точка 1



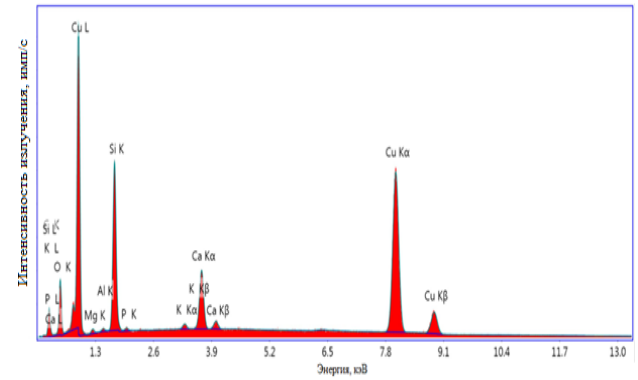
б) точка 1



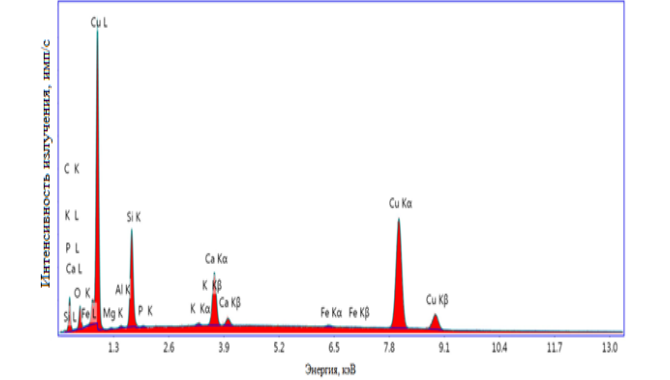
в) точка 3



г) точка 4



д) точка 5



е) точка 6

Рисунок 3.7 – Рентгеноспектральный микроанализ электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой

На спектре каждому химическому элементу соответствует пик определенной высоты. По точкам 1-6 был проведен элементный анализ по безэталонному методу. Усредненный элементный состав образца электроэрозионной порошковой меди полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой представлен в табл. 3.8. По результатам представленных обобщенных данных установлено, что основным элементом в электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой, является медь 98,69 %.

в электроэрозионной порошковой меди присутствует значительное количество примесей (1,21 %).

Таблица 3.8 – Усредненный элементный состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой

Элемент	Вес, %	Ошибка, %	Элемент	Вес, %	Ошибка %
Cu	98,69	0,06	Ca	0,0303	0,0015
Si	0,155	0,008	Ag	0,0179	0,0031
Pb	0,0541	0,0027	Zn	0,0173	0,0029
P	0,0465	0,0023	Ni	0,0043	0,0011
Fe	0,0350	0,0017	Ti	0,0042	0,0007
Al	0,0346	0,0028	–	–	–

Результаты изучения концентраций элементного и минералогического состава электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой, представленные на рис. 3.8 и в табл. 3.9.

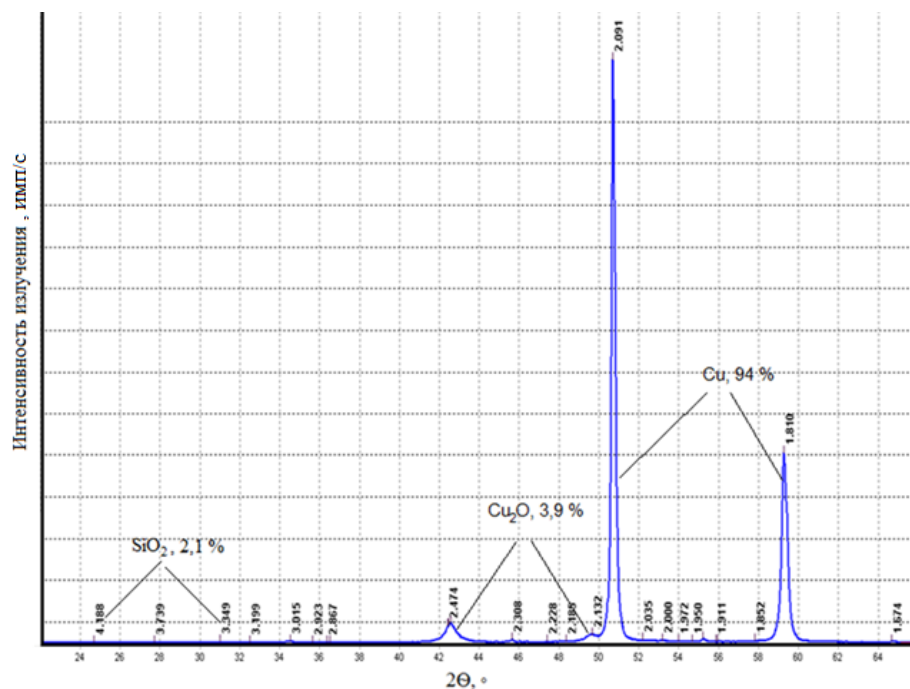


Рисунок 3.8 – Фазовый состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой

Таблица 3.9 – Основные фазы электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой

№ п/п	Основные фазы			Эталон
	Формула	Название	Основное отражение, Å	№ICDD
1	Cu	Copper	2,08	4-836
2	Cu <sub>2</sub> O	Cuprite	2,46	78-2076
3	SiO <sub>2</sub>	Quartz	3,34	46-1045

По данным таблицы и рисунка видно, что основным материалом в электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде в стеклянном реакторе с фарфоровой перегородкой, является медь – 94 %, оксид меди (I) – 3,9 % и оксид кремния (IV) – 2,1 %.

При получении первых результатов, выявлено, что полученная ЭЭД порошковая медь загрязнена кремнием, фосфором и т.д., что заставляет разобраться в причинах их появления. При проведении процесса электроэрозионного диспергирования электроды соприкасаются со стенками реактора и фарфоровой решеткой, что, по-видимому, и вызвало загрязнение полученной порошковой меди. Поэтому, для исключения возможности соприкосновения электродов со стенками реактора изолировали их от стенок реактора пластмассовым разделителем (рис. 2.8, б). Дальнейшие исследования проводили в стеклянном реакторе с пластмассовым разделителем.

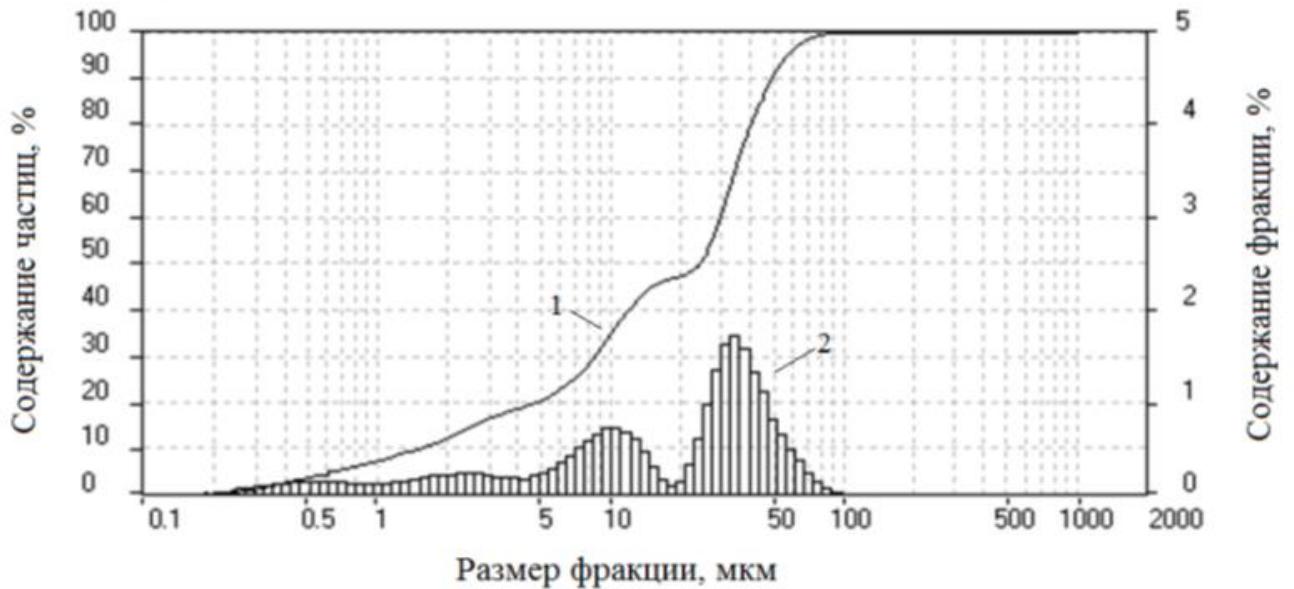
### 3.2.4 Гранулометрический состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Результаты исследования гранулометрического состава электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 NanoTec, представлены на рис. 3.9 и в табл. 3.10.

Установлено, что средний размер частиц составляет 24 мкм, удельная площадь поверхности – 0,2 м<sup>2</sup>/г. Коэффициент элонгации (удлинения) частиц разме-



ром 24,0 мкм составляет 1,93, что говорит о преобладании частиц порошковой меди сферической формы.



1 – интегральная кривая; 2 – гистограмма

Рисунок 3.9 – Распределение по размерам микрочастиц электроэрозионной порошковой меди

Таблица 3.10 – Обобщенные данные распределения по размерам микрочастиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Параметр	Результат
<b>D5</b> (5 % частиц), мкм	0,6
<b>D10</b> (10 % частиц), мкм	1,6
<b>D35</b> (35 % частиц), мкм	10,1
<b>D50</b> (50 % частиц), мкм	24,0
<b>D70</b> (70 % частиц), мкм	35,3
<b>D80</b> (80 % частиц), мкм	39,6
<b>D90</b> (90% частиц), мкм	48,4
<b>d[4,3]</b> Объемный средний диаметр, мкм	23,7
<b>d[3,2]</b> Средний диаметр по площади поверхности, мкм	3,7
<b>d[3,0]</b> Средний диаметр по отношению к объёму, мкм	0,9
<b>d[2,0]</b> Средний диаметр по отношению к площади, мкм	0,4
<b>d[1,0]</b> Средний диаметр по отношению к длине, мкм	0,3

Приведенные значения получены при анализе электроэрозионной порошковой меди, полученной при оптимальном режиме порошкообразования, выбранного в результате эксперимента. Исследования показали, что с увеличением энергии импульса средний размер частиц порошковой меди увеличивается. Это связано с тем, что при меньшей энергии импульса градиент температур выше. Следовательно, доля материала, образующегося кристаллизацией паровой фазы, больше. При этом с увеличением энергии импульса количество паровой фазы, которая облепляет сферические частицы жидкой фазы, уменьшается [82].

Установлены закономерности позволяют сделать вывод о том, что при ЭЭД можно управлять средним размером частиц получаемой электроэрозионной порошковой меди и ее гранулометрическим составом с помощью энергии импульса в достаточно широких пределах.

### 3.2.5 Определение насыпной плотности электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Насыпная плотность – это масса единицы объема, свободно насыпанного МП. Она определяется плотностью материала порошка, размером и формой его частиц, плотностью их укладки и состоянием поверхности. Более высокую насыпную плотность обеспечивают сферические частицы. Для полидисперсных порошков существует оптимальный гранулометрический состав, обеспечивающий максимальную насыпную плотность, когда мелкие частицы заполняют пустоты между крупными.

От насыпной плотности порошковой меди зависят производительность прессов и размеры транспортирующих и запасных емкостей для порошка. По величине насыпной плотности судят о пригодности порошковой меди для шликерного литья и для спекания свободно насыпанных порошков.

Насыпную плотность электроэрозионной порошковой меди вычисляли по уравнению 2.1:

$$\rho_{\text{ас}} = \frac{m}{V} = \frac{102,25}{25} = 4,1 \text{ г/см}^3.$$

Насыпная плотность электролитической порошковой меди 1,25–3,5 г/см<sup>3</sup>. Она определяется плотностью материала порошка, размером и формой его частиц, плотностью их укладки и состоянием поверхности. Насыпная плотность электроэрозионной порошковой меди – 4,1 г/см<sup>3</sup>, т.е. выше, чем у электролитических. Более высокую насыпную плотность электроэрозионной порошковой меди обеспечивают мелкие сферические частицы, заполняющие пустоты между крупными.

### 3.2.6 Определение текучести электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Определение текучести электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, проводили по ГОСТ 20899-98. Навеску порошка массой 50 г, взвешенную с погрешностью до 0,1 г, высыпали в воронку с закрытым выходным отверстием. Выходное отверстие открывали, и порошковая медь высыпается в приемник. Проводили пять параллельных определений.

Экспериментально установить текучесть электроэрозионной порошковой меди не удалось, т.к. она не создают непрерывную струю при просыпании через воронку. Это можно объяснить факторами, влияющими на текучесть порошковых материалов, такими как трение и зацепление частиц друг о друга, затрудняющие их перемещение. Текучесть понижается при уменьшении размеров частиц, увеличении их удельной поверхности.

### 3.2.7 Рентгеноспектральный микроанализ частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

С целью сравнения свойств электроэрозионной порошковой меди с известными материалами, с помощью энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микро-

скоп «QUANTA 200 3D», были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности образцов электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, приведены на рис. 3.10 и в табл. 3.11. Установлено, что основными элементами в исследуемой электроэрозионной порошковой меди являются медь (99,84 %) и кислород (0,16 %).

Результаты рентгеноспектрального микроанализа ПМС-1, приведены на рис. 3.11 и в табл. 3.11. Установлено, что единственным элементом в исследуемом порошке являются медь (100,00 %)

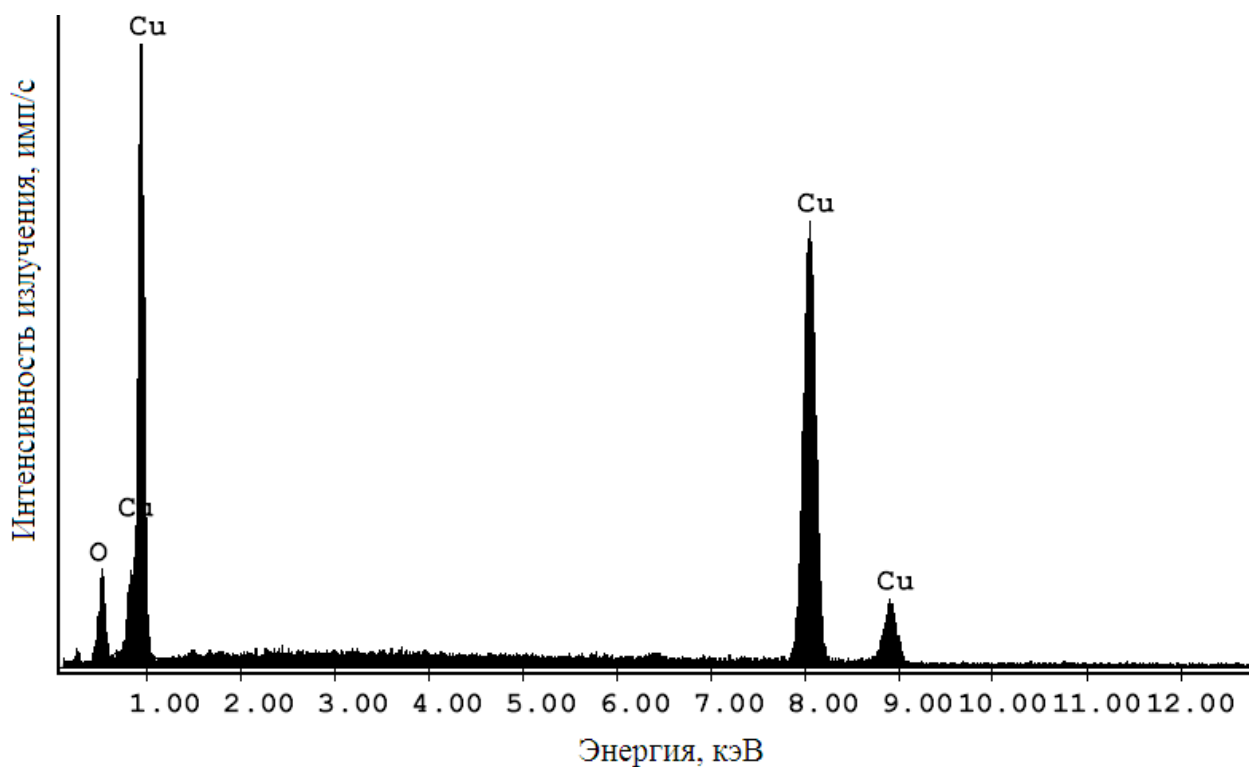


Рисунок 3.10– Элементный состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

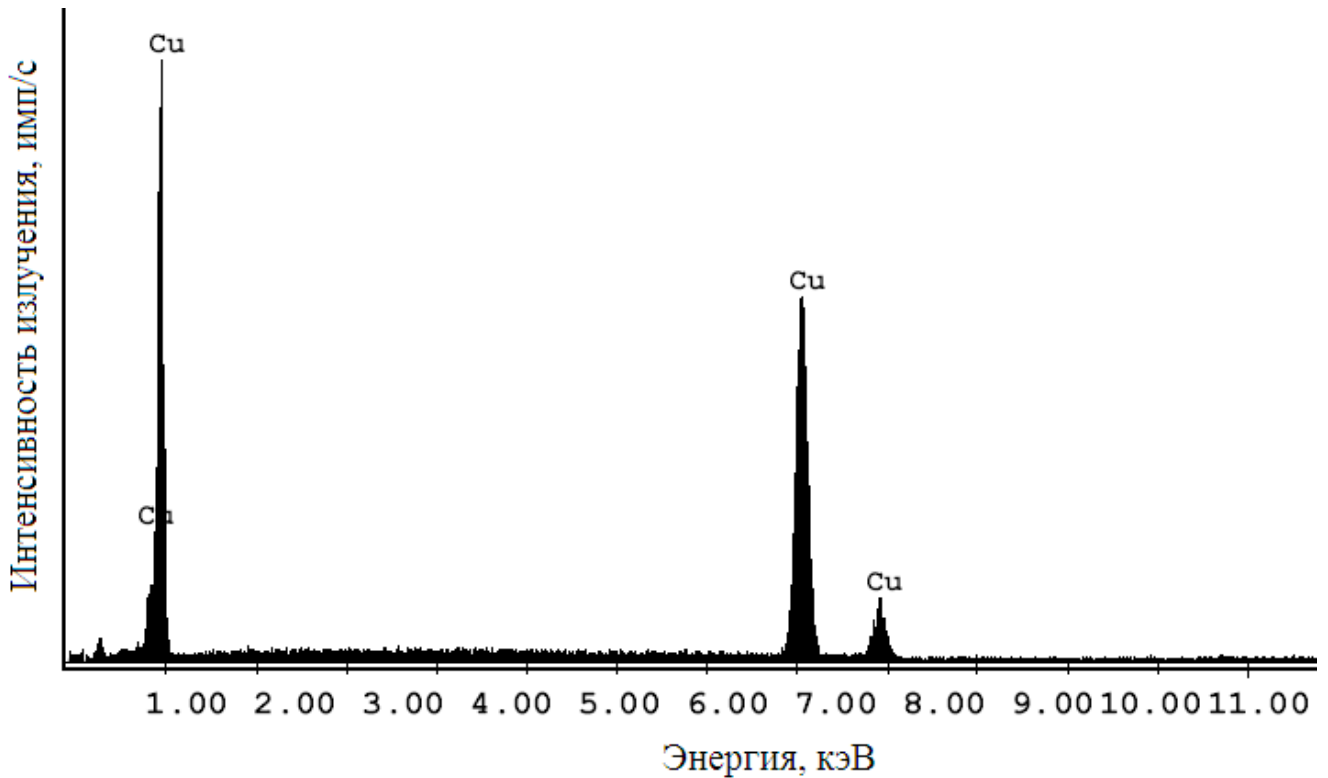


Рисунок 3.11– Элементный состав ПМС-1

Таблица 3.11 – Усредненный элементный состав ПМС-1 и электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Вещество	Элемент	Вес, %
Электроэрозионная порошковая медь	Cu	99,84
	O	0,16
ПМС-1	Cu	100

Таким образом, рентгеноспектральный микроанализ позволил определить элементный состав микрообъектов частиц электроэрозионной порошковой меди, по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению.

### 3.2.8 Рентгеноструктурный (фазовый) состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Область применения частиц электроэрозионной порошковой меди во многом определяется их структурой. Рентгеноструктурный анализ для исследования структуры частиц полученной порошковой меди был проведен на аналитическом рентгеновском дифрактометре ARL9900 Intellipower Workstation.

Подготовка образца электроэрозионной порошковой меди темного цвета, имеющего однородный состав и без присутствия видимых включений, осуществлялась методом прессования, в качестве подложки применяли борную кислоту  $H_3BO_3$ . Результаты изучения концентраций элементного и минералогического состава электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, представленные на рис. 3.12 и в табл. 3.12.

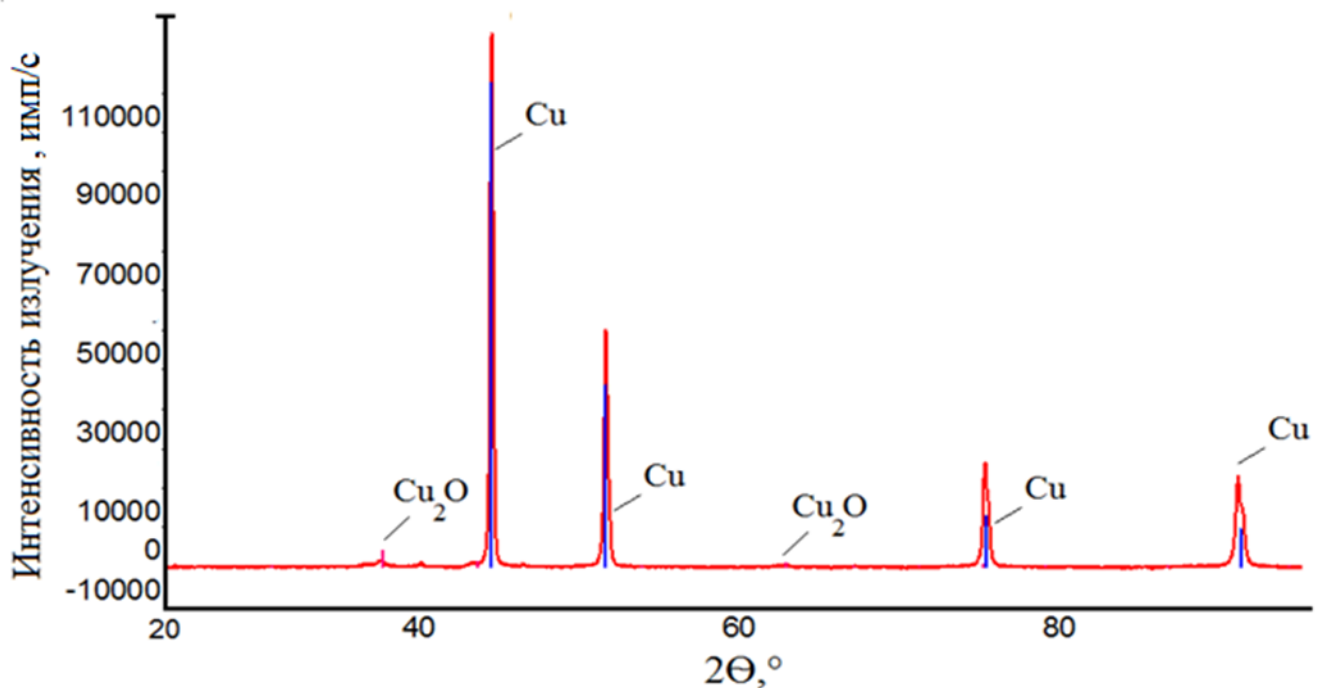


Рисунок 3.12 – Фазовый состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Таблица 3.12 – Основные фазы электроэрозионной порошковой меди, полученной в дистиллированной воде

№ п/п	Основные фазы			Эталон
	Формула	Название	Основное отражение, Å	№ICDD
1	Cu	Copper	2,08	4-836
2	Cu <sub>2</sub> O	Cuprite	2,46	78-2076

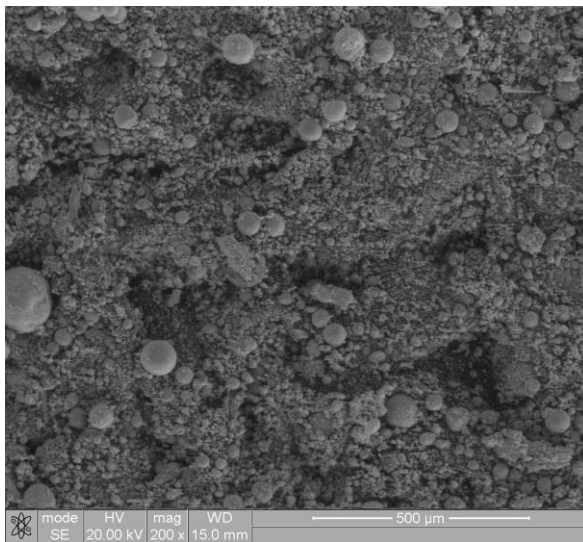
По данным таблицы и рисунка видно, что основным материалом в электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, является медь – 98,1 % и оксид меди (I) – 1,9 %.

### 3.2.9 Форма и морфология частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

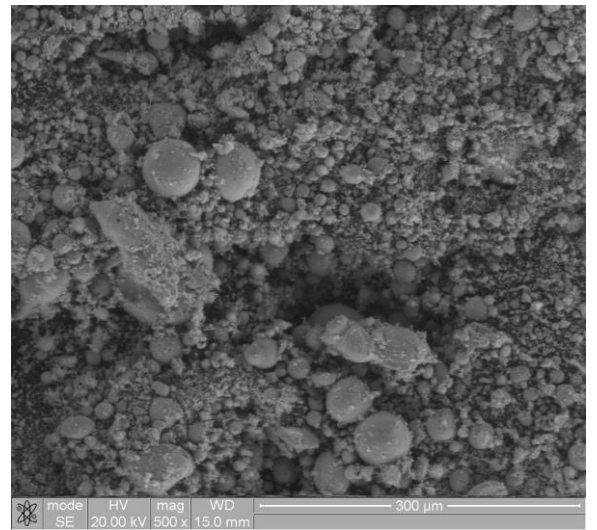
Форма частиц порошкового материала зависит от способа его получения и может быть весьма разнообразной. Первичная форма частиц видоизменяется при последующей обработке – отжиге, размоле, грануляции, сфероидизации и т. д.

Форма частиц оказывает влияние на насыпную массу и прессуемость порошковых материалов и, следовательно, – на плотность, прочность и однородность прессовки. Наибольшую прочность прессовки дают порошковые материалы с дендритной формой частиц. Упрочнение в этом случае достигается не только действием сил сцепления, но и чисто механическими причинами – заклиниванием частиц, переплетением выступов и ответвлений.

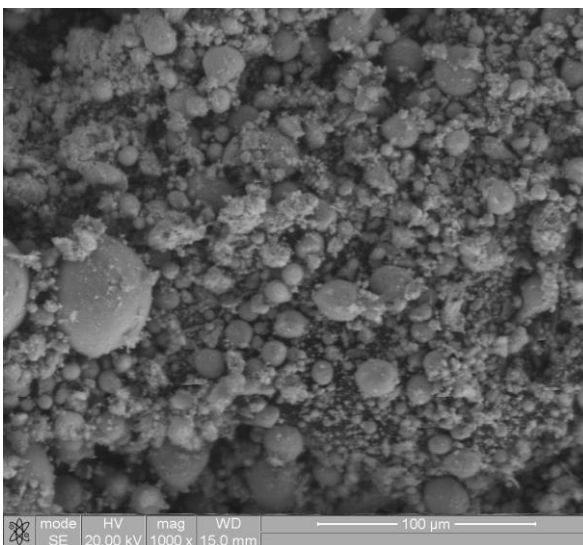
Результаты исследования формы и морфологии частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, и ПМС-1, с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-103 «QUANTA 200 3D», представлены на рис. 3.13-3.14.



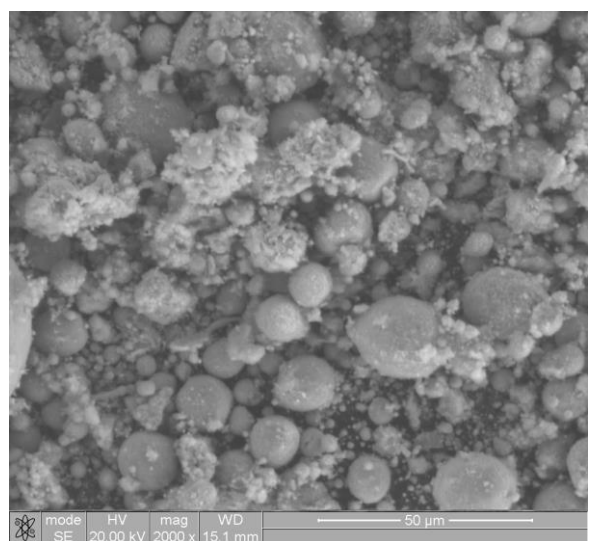
x200



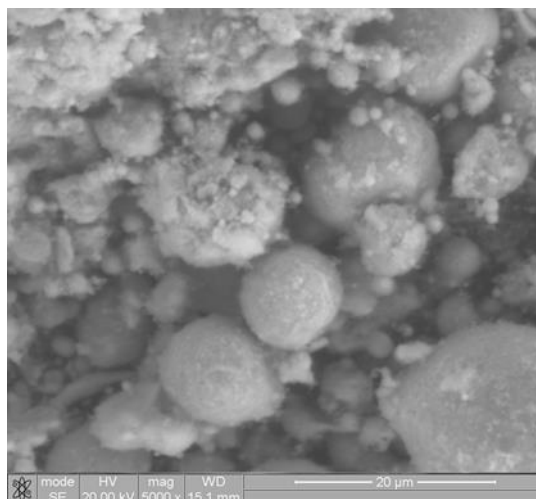
x500



x1000



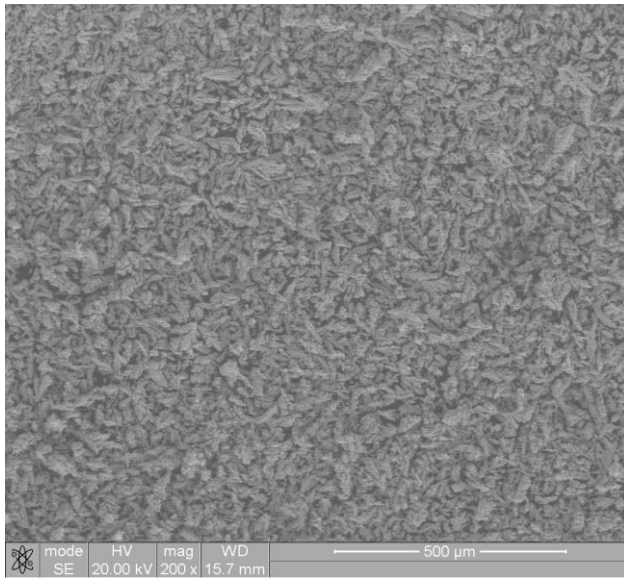
x2000



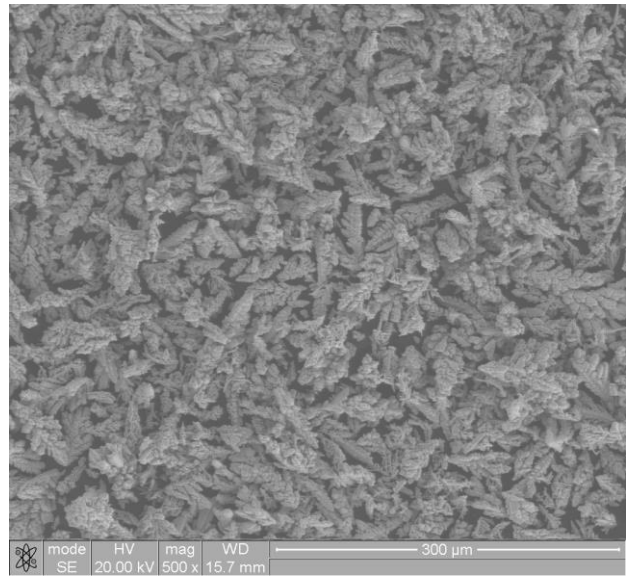
x5000

Рисунок 3.13 – Микроскопия образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

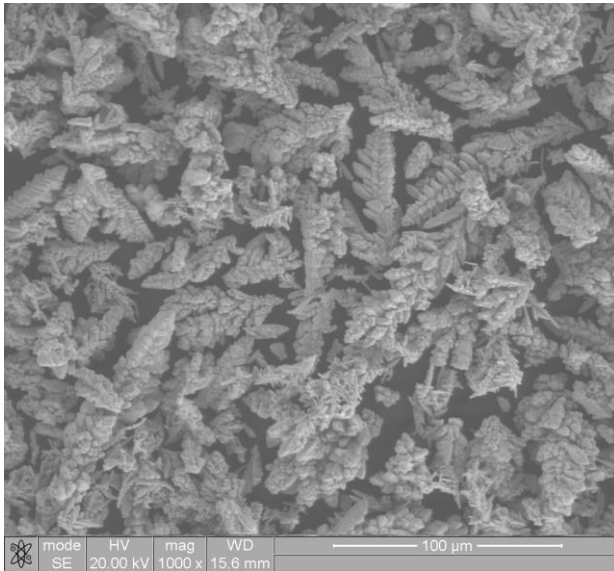




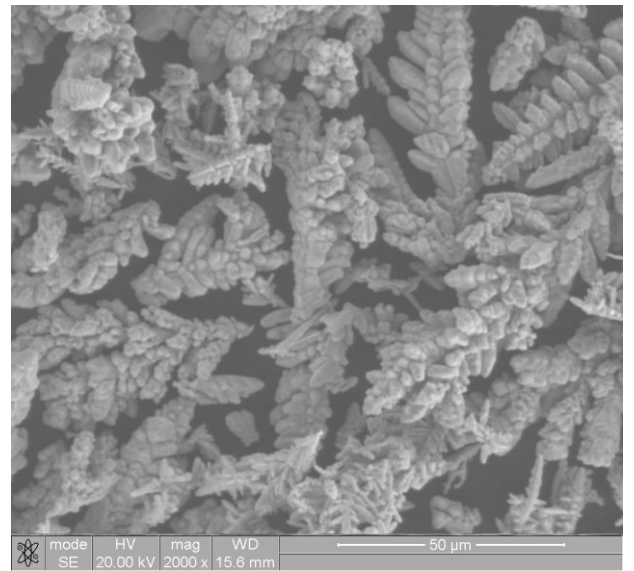
x200



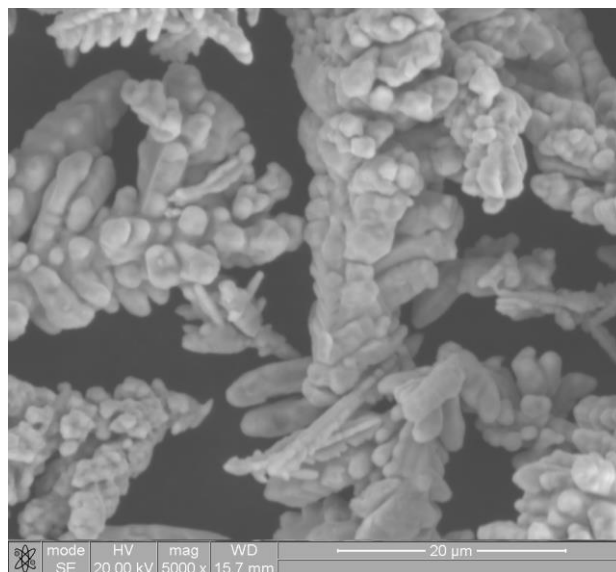
x500



x1000



x2000



x5000

Рисунок 3.14 – Микроскопия образца ПМС-1

Результаты исследования формы и морфологии частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-103 Quanta 600 FEG, представлены на рис. 3.15.

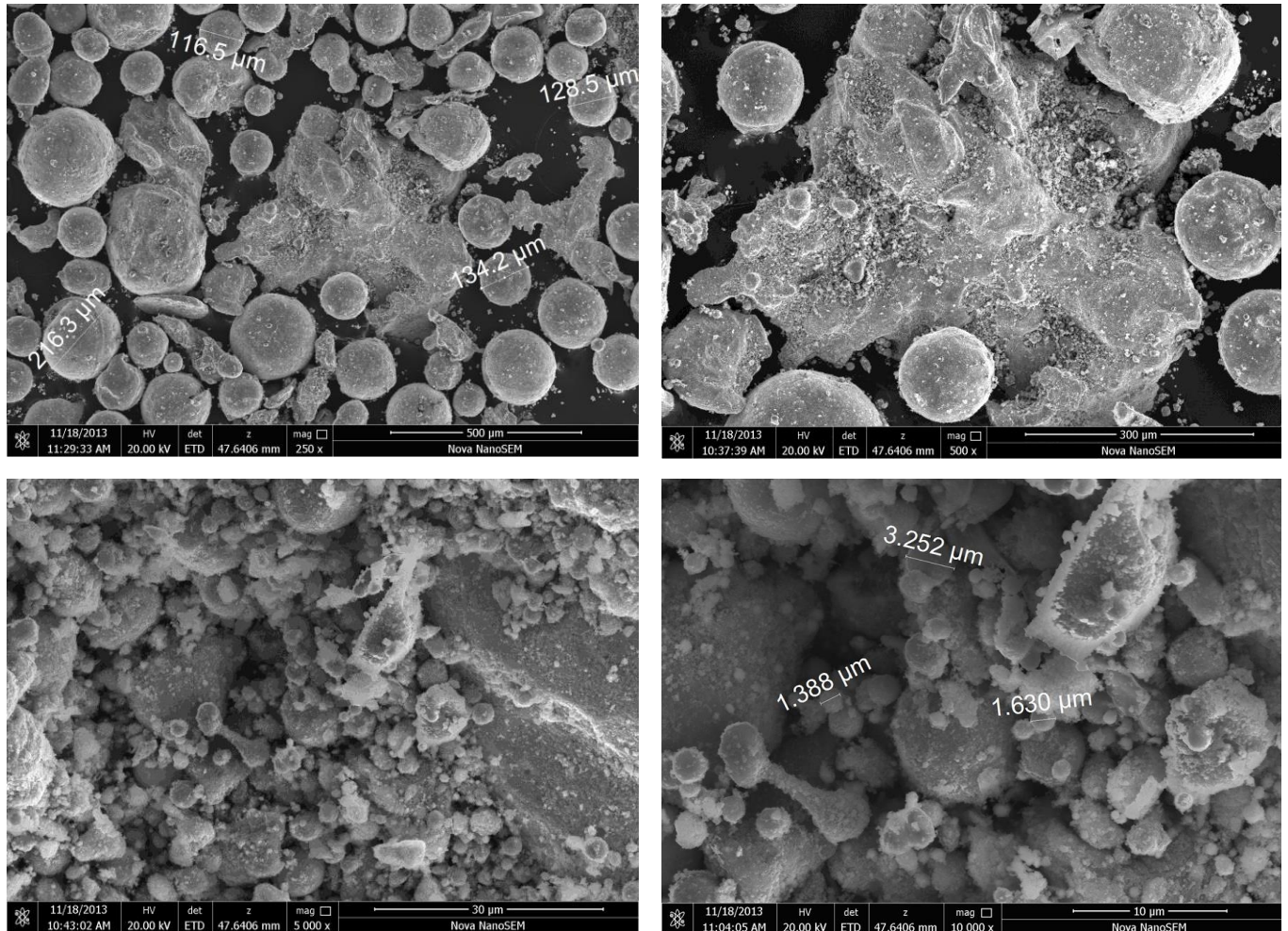


Рисунок 3.15 – Микроскопия электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Установлено, что форма частиц ПМС-1 – дендритная, форма частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде – сферическая (эллиптическая). Порошки с частицами сферической формы имеют самую высокую насыпную плотность, но для получения из них прессовок с достаточной прочностью требуются большие давления. Форма частиц электроэрозионной порошковой меди в процессе электроэрозионного диспергирования зависит от того, в каком виде материал выбрасывается из лунки. Чаще всего в порошковых материалах, полу-

ченных методом электроэрозионного диспергирования, преобладают частицы правильной сферической или эллиптической формы, полученные кристаллизацией расплавленного материала (жидкая фаза) [81-82].

Частицы, образующиеся из паровой фазы при кристаллизации кипящего материала, имеют неправильную форму, гораздо меньший размер, чем частицы, образующиеся из жидкой фазы. Они обычно агломерируются друг с другом и на поверхности других частиц [81-82].

Частицы твердой фазы, выбрасываемые из лунки в твердом состоянии, имеют неправильную осколочную форму, иногда с оплавленными гранями и краями. Они образуются под действием ударных волн канала разряда и под действием термических напряжений. Еще частицы твердой фазы образуются при хрупком изломе острых граней и краев диспергируемого материала при его перемешивании во время процесса электроэрозионного диспергирования [81-82].

Частицы электроэрозионной порошковой меди, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в рабочую жидкость в процессе электроэрозионного диспергирования, имеют сферическую или эллиптическую форму вследствие быстрой кристаллизации и закалки.

Частицы электроэрозионной порошковой меди часто сталкиваются друг с другом после выхода из зоны разряда. Если в момент столкновения кристаллизация была полностью завершена, то на частицах остаются характерные следы от ударов и сетчатая поверхность. Если имеется значительная разница температур столкнувшихся частиц, то происходит их слипание с образованием непрочных границ.

Как правило, такое происходит при столкновении крупных частиц, образовавшихся из жидкой фазы, с мелкими частицами, образовавшимися из паровой фазы. Если нет существенной разницы температур частиц при столкновении, то могут образовываться конгломераты неправильных форм [82].

### 3.2.10 Прессуемость в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Прессование проводили с помощью гидравлического пресса для брикетирования, при нагрузке 1, 3, 5 и 7 т/см<sup>2</sup>. Для прессования выбрали следующие образцы:

– МПМ1 – электроэрозионная порошковая медь, полученная при оптимальных электрических параметрах установки ЭЭД (емкость разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжение на электродах 220 В, частота следования импульсов 44 Гц);

– МПМ2 – электроэрозионная порошковая медь, полученная при емкости разрядных конденсаторов 25,5 мФ, напряжении на электродах 220 В и частоте следования импульсов 100 Гц;

– МПМ3 – электроэрозионная порошковая медь, полученная при емкости разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжении на электродах 220 В и частоте следования импульсов 100 Гц;

– ПМС-1 – контрольный образец.

Результаты прессования в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, сведены в табл. 3.13.

Зависимости относительной плотности прессовок, полученных из электроэрозионной порошковой меди, от давления прессования представлены на рис. 3.16.

Установлено, что электроэрозионная медь, полученная в воде обладает хорошей уплотняемостью и формуемостью при нагрузке 3-7 т/см<sup>2</sup>. Образцы не осыпались при приложении давления 3 т/см<sup>2</sup>. Однако, плотность прессовок ПМС-1 выше, что объясняется формой частиц.

Таблица 3.13 – Плотность прессовок, полученных из электроэрозионной порошковой меди в пресс-формах

Образец	Давление прессования, г/см <sup>2</sup>	Спрессованные образцы			Плотность прессовок ρ, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность		СКО
		m, г	D, см	H, см		ϑ, %	ϑ <sub>ср</sub> , %	
МПМ1	1	1,4272	0,942	0,376	5,446	61,2	62,4	1,69
		1,5160	0,940	0,386	5,659	63,6		
	3	1,4858	0,942	0,334	6,383	71,7	71,7	0,07
		1,5205	0,941	0,343	6,374	71,6		
	5	1,4451	0,942	0,296	7,005	78,7	78,3	0,55
		1,5163	0,940	0,315	6,936	77,9		
7	1,5786	0,943	0,300	7,534	84,7	83,4	1,84	
	1,4983	0,941	0,295	7,303	82,1			
МПМ2	1	1,4248	0,940	0,355	5,783	65,0	64,4	0,86
		1,4623	0,952	0,362	5,675	63,8		
	3	1,5085	0,945	0,337	6,382	71,7	72,1	0,53
		1,4670	0,947	0,323	6,448	72,5		
	5	1,5774	0,949	0,334	6,677	75,0	76,1	1,54
		1,5630	0,947	0,323	6,870	77,2		
7	1,5556	0,946	0,313	7,071	79,4	79,6	0,20	
	1,5245	0,947	0,305	7,096	79,7			
МПМ3	1	1,5040	0,945	0,388	5,527	62,1	61,3	1,17
		1,4457	0,944	0,384	5,379	60,4		
	3	1,5626	0,944	0,339	6,586	74,0	72,8	1,69
		1,4719	0,944	0,330	6,373	71,6		
	5	1,4974	0,945	0,317	6,735	75,7	76,3	0,87
		1,5186	0,947	0,315	6,845	76,9		
7	1,5411	0,946	0,303	7,236	81,3	81,3	0,03	
	1,5520	0,946	0,305	7,240	81,3			
ПМС1	1	1,4812	0,939	0,399	5,361	60,2	60,5	0,33
		1,5001	0,939	0,401	5,402	60,7		
	3	1,4851	0,941	0,311	6,866	77,2	77,6	0,59
		1,4594	0,940	0,303	6,940	78,0		
	5	1,5080	0,939	0,290	7,509	84,4	84,4	0,00
		1,4186	0,944	0,270	7,509	84,4		
7	1,5258	0,943	0,278	7,858	88,3	89,4	1,58	
	1,4706	0,940	0,263	8,057	90,5			

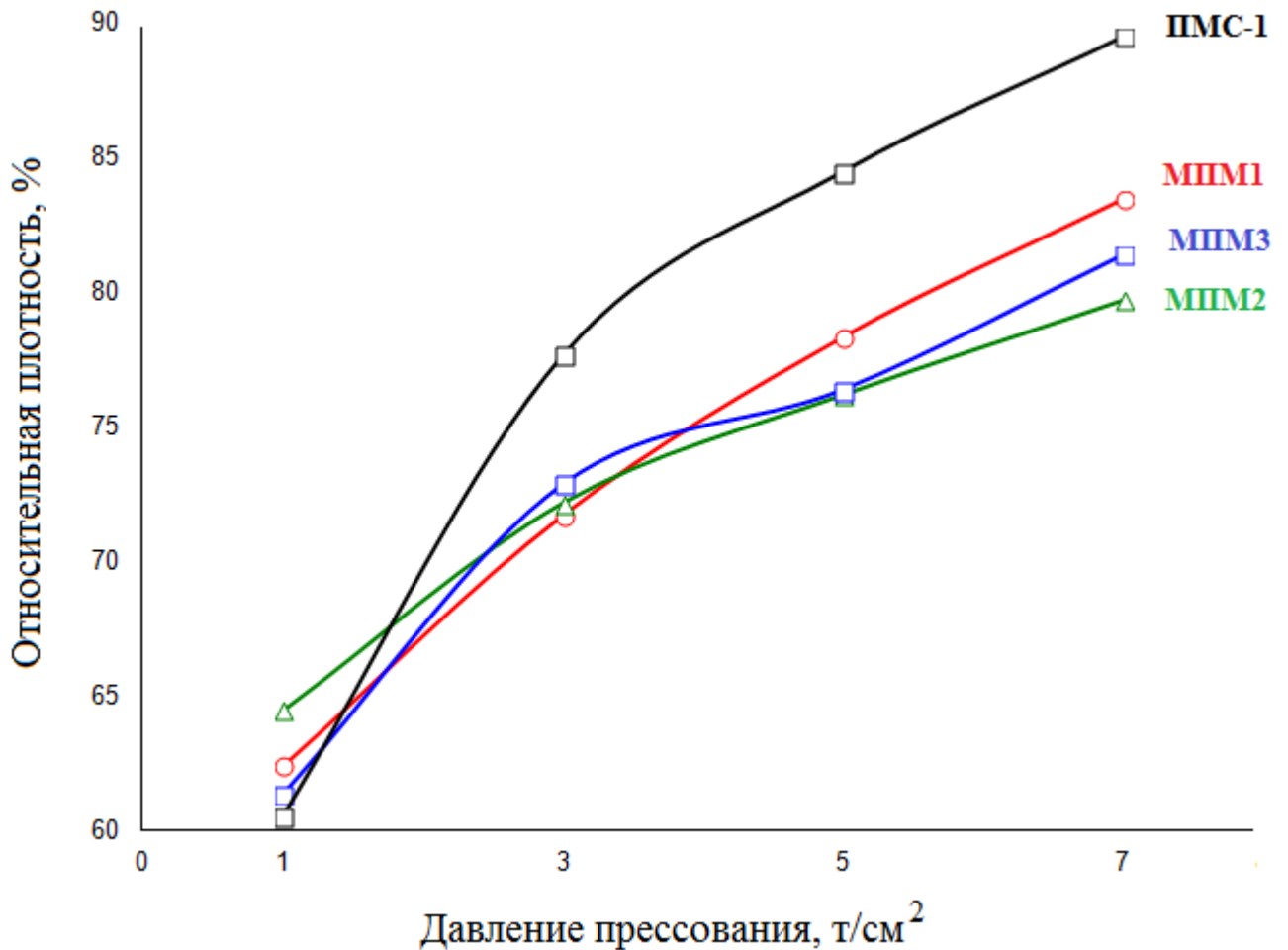


Рисунок 3.16 – Зависимости относительной плотности прессовок, полученных из электроэрозионной порошковой меди, от давления прессования

### 3.2.11 Установление наличия наночастиц в электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Технология получения электроэрозионных медных наночастиц практически аналогична технологии получения электроэрозионной порошковой меди. Процесс получения наночастиц разделен на четыре этапа (рис. 3.17). Различие заключается в том, что оставшаяся рабочая жидкость подвергается центрифугированию. Наночастицы меди содержатся именно в рабочей жидкости, поэтому с помощью центрифуги они отделяются от крупноразмерных частиц.

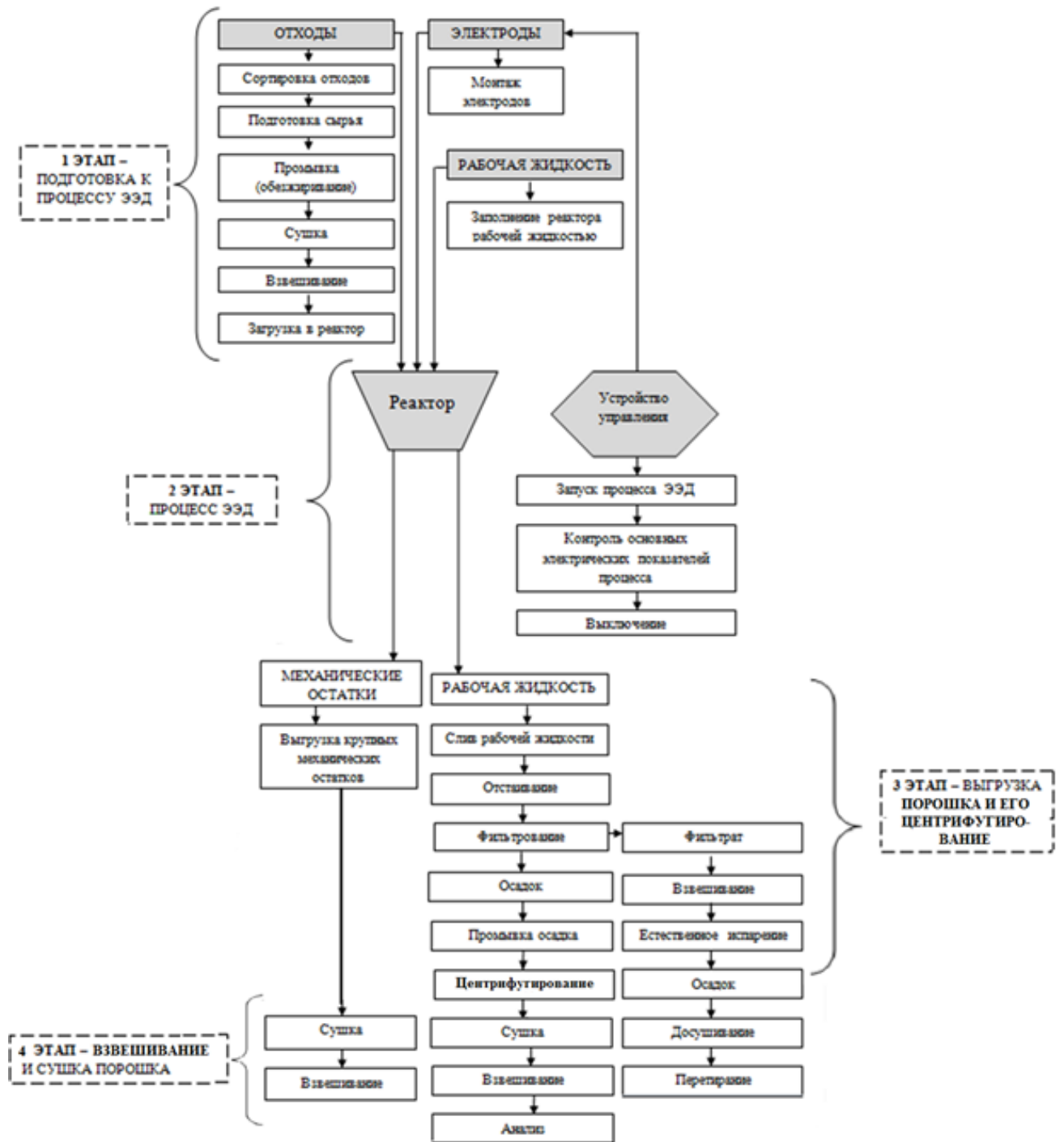
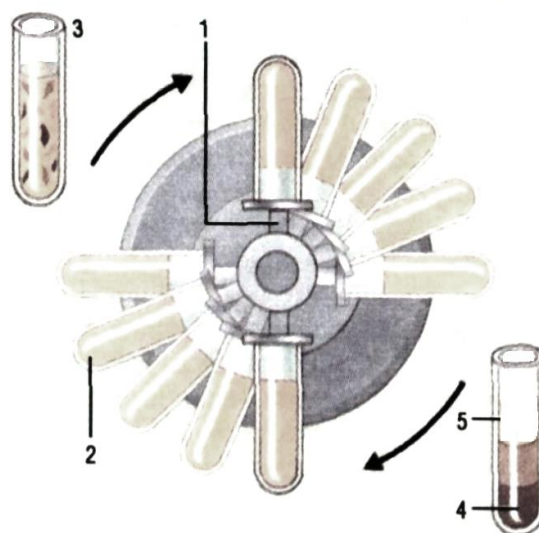


Рисунок 3.17 – Этапы получения электроэрозионных медных наночастиц

Схема центрифугирования рабочей жидкости после процесса электроэрозионного диспергирования представлена на рис. 3.18. В лабораторной центрифуге имеются крепления 1 для пробирок 2. Она вращается со скоростью нескольких тысяч оборотов в минуту. Рабочая жидкость 3 разделяется на слои, причем более крупные частицы 4 оседают на дно пробирки.



1 – крепление для пробирок; 2 – пробирка; 3 – пробирка с рабочей жидкостью до центрифугирования; 4 – осевшие крупноразмерные частицы меди; 5 – пробирка с рабочей жидкостью после центрифугирования

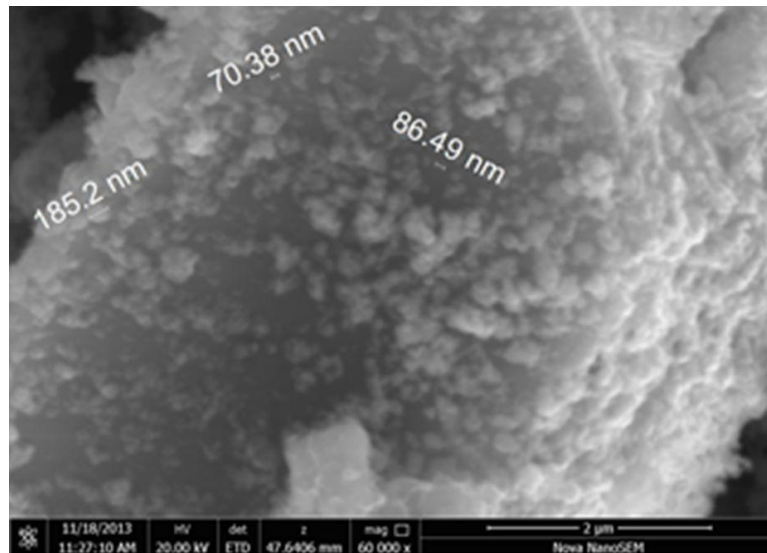
Рисунок 3.18 – Схема центрифугирования рабочей жидкости после процесса электроэрозионного диспергирования

Отстоявшаяся рабочая жидкость, содержащая наночастицы, сливается в чашку и отправляется на выпаривание. Полностью высохший нанопорошок анализируют. Для определения оптимальных параметров процесса диспергирования провели серию опытов, в которых варьировали электрические параметры процесса. Оптимальными параметрами процесса электроэрозионного диспергирования, совмещающие производительность процесса и качество получаемой электроэрозионной порошковой меди и позволяющие получить порошковый материал, пригодный к промышленному применению являются следующие:

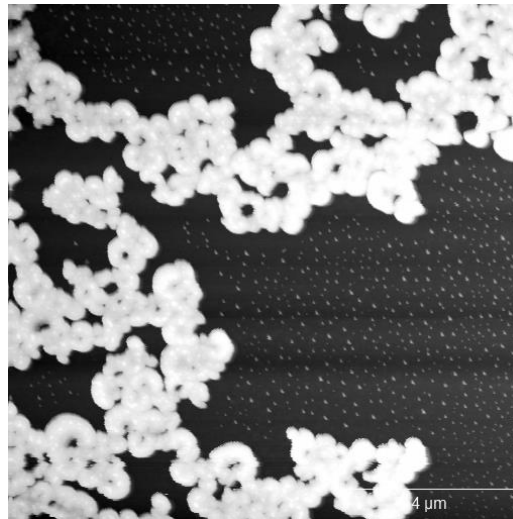
- частота следования импульсов 100-120 Гц;
- напряжение на электродах 200...220 В;
- емкость конденсаторов 25,5-45,5 мкФ.

Результаты исследования формы и морфологии электроэрозионных медных наночастиц, полученные с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-103 Quanta 600 FEG (рис. 3.19, а) и сканирующего зондового конфокального микроскопа AIST-NT (рис. 3.19, б), представлены на рис. 3.19.





a) Quanta 600 FEG



б) AIST-NT

Рисунок 3.19 – Электроэрозионные медные наночастицы

В настоящее время современный уровень развития техники и технологий требует создания новых материалов с повышенным уровнем физико-химических и механических свойств, которые в значительной степени зависят от их дисперсности. С повышением дисперсности меняются многие физико-химические и механические характеристики. В отличие от обычных для ультрадисперсных порошков, размеры которых составляют 0,1...0,01 мкм, существенное значение приобретают силы электростатического взаимодействия, сцепления и адгезии. Высокая дисперсность, удельная поверхность и другие показатели становятся

причиной появления многих особых свойств порошковых металлов, которые к настоящему времени остаются не полностью изученными.

Известно, что метод ЭЭД позволяет нанодиспергировать металлы и сплавы, процесс проходит внутри диэлектрической жидкости, продукты трансформации которой покрывают образующиеся наночастицы. Метод не позволяет получать частицы с узким распределением по размерам: в зависимости от условий проведения процесса, природы металла и среды диспергирования разброс частиц колеблется в интервале 10-100 нм, но при этом присутствуют частицы с размерами до 100 мкм [82]; считается, что мелкие частицы образуются при закалке паров металла, а крупные – из расплавленных капель.

Установлено, что в электроэрозионной порошковой меди, полученной в дистиллированной воде содержатся наночастицы меди с размерами от 10 до 100 нм, преимущественно сферической формы [122-124].

Таким образом, в ходе проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана технология получения электроэрозионной порошковой меди с содержанием наночастиц, из отходов электротехнической медной проволоки.

### 3.3 Результаты исследований электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

#### 3.3.1 Оценка производительности процесса получения электроэрозионной порошковой меди в керосине

Для изучения тенденции изменения производительности (П.) в зависимости от изменения параметров установки ЭЭД, была проведена серия опытов, длительностью 1 час, с варьированием ёмкости разрядных конденсаторов, частоты следования импульсов и напряжения на электродах в керосине (табл. 3.14).

Таблица 3.14 – Данные по оценке производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине

№ п/п	C, мФ	$\nu$ , Гц	U, В	$\tau$ , мин	Стабильность процесса	П, г/час
Варьирование частоты следования импульсов						
1	45,5	44	220	60	Стабильный	3,30
2	45,5	60	220	60	Стабильный	7,14
3	45,5	100	220	60	Стабильный	12,76
4	45,5	120	220	60	Нестабильный	7,94
Варьирование напряжения на электродах						
1	45,5	100	100	60	Стабильный	1,88
2	45,5	100	150	60	Стабильный	5,88
3	45,5	100	200	60	Стабильный	7,32
4	45,5	100	220	60	Стабильный	12,76
5	45,5	100	250	60	Нестабильный	8,78
6	45,5	44	100	60	Стабильный	1,06
7	45,5	44	150	60	Стабильный	1,36
8	45,5	44	200	60	Стабильный	2,12
9	45,5	44	220	60	Стабильный	3,30
10	45,5	44	250	60	Нестабильный	1,94
Варьирование емкости разрядных конденсаторов						
1	25,5	44	220	60	Стабильный	1,92
2	35,5	44	220	60	Стабильный	2,42
3	45,5	44	220	60	Стабильный	3,30
4	55,5	44	220	60	Нестабильный	2,52
5	25,5	100	220	60	Стабильный	9,26
6	35,5	100	220	60	Стабильный	10,76
7	45,5	100	220	60	Стабильный	12,76
8	55,5	100	220	60	Нестабильный	10,32

На рисунке 3.20 представлен график зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от напряжения на электродах. Процесс проводился при двух частотах следования импульсов 44 Гц и 100 Гц, емкости разрядных конденсаторов 45,5 мкФ, с варьированием напряжения на электродах в интервале 100-250 В. Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от напряжения на электродах в интервале до 220 В. При напряжении на электродах 250 В и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное искрообразование. Поэтому для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в керосине оптимальным напряжением является 220 В.

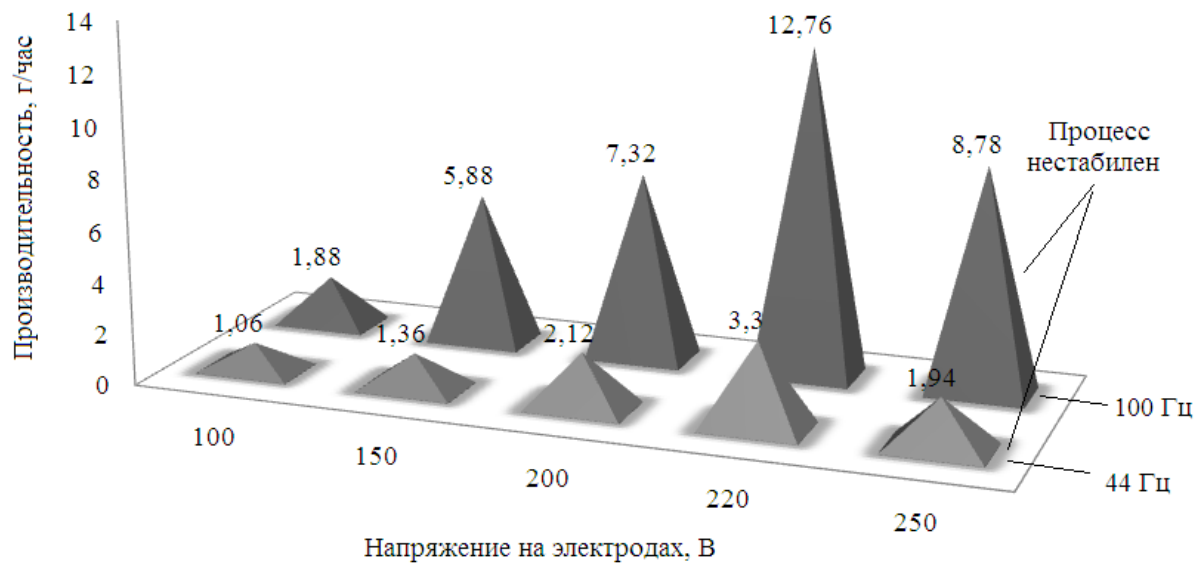


Рисунок 3.20 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от напряжения на электродах ( $C=45,5$  мкФ)

На рис. 3.21 представлен график зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от частоты следования импульсов в интервале 44-120 Гц (напряжение на электродах  $U=220$  В, емкость разрядных конденсаторов  $C=45,5$  мкФ).

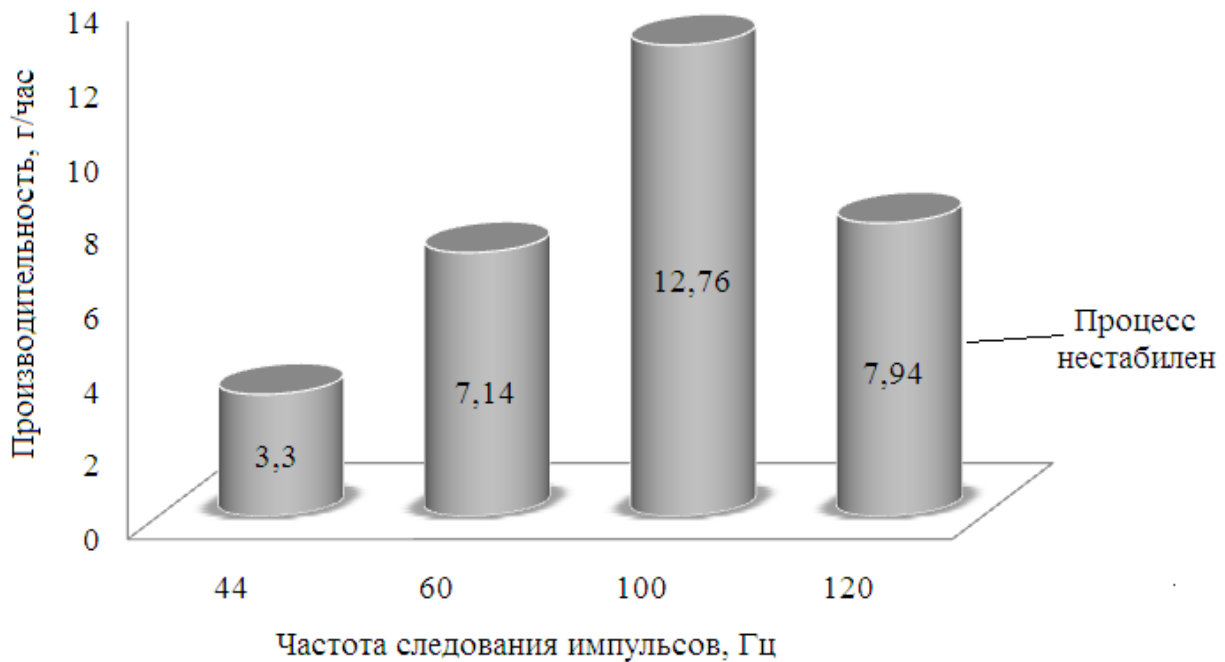


Рисунок 3.21 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от частоты следования импульсов ( $U=220$  В,  $C=45,5$  мкФ)

Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от частоты следования импульсов в интервале до 100 Гц. Дальнейшее увеличение частоты следования импульсов до 120 Гц и выше приводит к уменьшению порошкообразования. Процесс диспергирования становится нестабильным, наблюдается повышенное искрообразование. Таким образом, можно увеличивать количественную производительность процесса электроэрозионного диспергирования, увеличивая рабочую частоту генератора импульсов.

Однако, это увеличение ограничивается временем заряда и разряда разрядных конденсаторов и быстродействием тиристорных зарядного и разрядного коммутаторов. Для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в керосине интервал частоты следования импульсов 44-100 Гц является оптимальным. Учитывая качественные характеристики полученной электроэрозионной порошковой меди, а именно количество крупноразмерной фракции, для

получения порошковой меди с более узким распределением частиц, оптимальной является частота следования импульсов 44 Гц.

График зависимости производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от емкости разрядных конденсаторов представлен на рисунке 3.22. Процесс проводился при двух частотах следования импульсов 44 Гц и 100 Гц, напряжении на электродах 220 В с варьированием емкости разрядных конденсаторов в интервале 25,5-55,5 мФ.

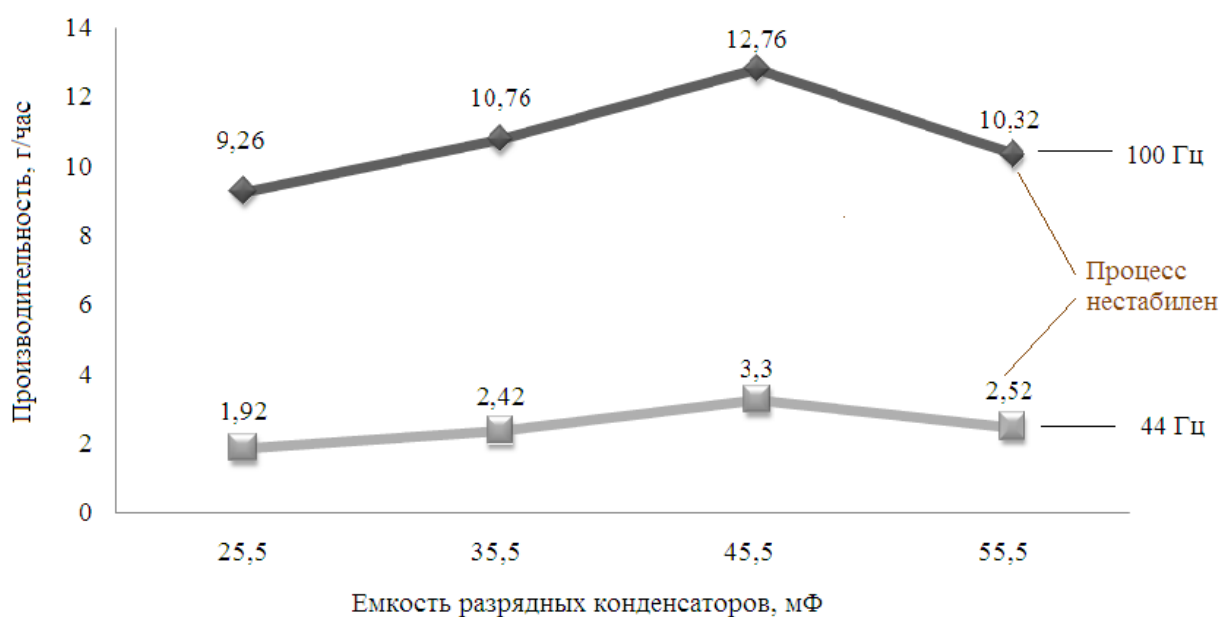


Рисунок 3.22 – Зависимость производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди в керосине от емкости разрядных конденсаторов

Экспериментально установлена прямо пропорциональная зависимость производительности процесса получения электроэрозионной порошковой меди в керосине от емкости разрядных конденсаторов в интервале 25,5-45,5 мФ. При емкости разрядных конденсаторов 55,5 мФ и выше процесс диспергирования стал нестабильным, наблюдалось повышенное искрообразование. Поэтому для процесса электроэрозионного диспергирования медных отходов в керосине оптимальной емкостью разрядных конденсаторов является 45,5 мФ.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных исследований по оценке производительности процесса электроэрозионного диспергирования меди

в керосине в зависимости от изменения электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования установлено:

– для процесса электроэрозионного диспергирования в керосине оптимальными электрическими параметрами установки является емкость разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжение на электродах 220 В, частота следования импульсов 44 Гц;

– изменением емкости разрядных конденсаторов и напряжения питания установки ЭЭД можно регулировать массовую производительность процесса ЭЭД, а изменением рабочей частоты установки ЭЭД – количественную производительность процесса. Это подтверждает квадратичная зависимость массы получаемой порошковой меди от напряжения и линейная зависимость от емкости разрядных конденсаторов.

Результаты исследований опубликованы в статьях автора [125-134].

### 3.3.2 Гранулометрический состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Результаты измерения размера частиц порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием в среде керосина с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 NanoТес, представлены на рис. 3.23.

В табл. 3.15 приведены обобщенные данные по результатам исследования процентного содержания различных фракций материала от общего объема пробы.

Установлено, что средний размер частиц составляет 34 мкм, удельная площадь поверхности – 0,08 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что коэффициент элонгации (удлинения) частиц размером 34 мкм составляет 1,158.

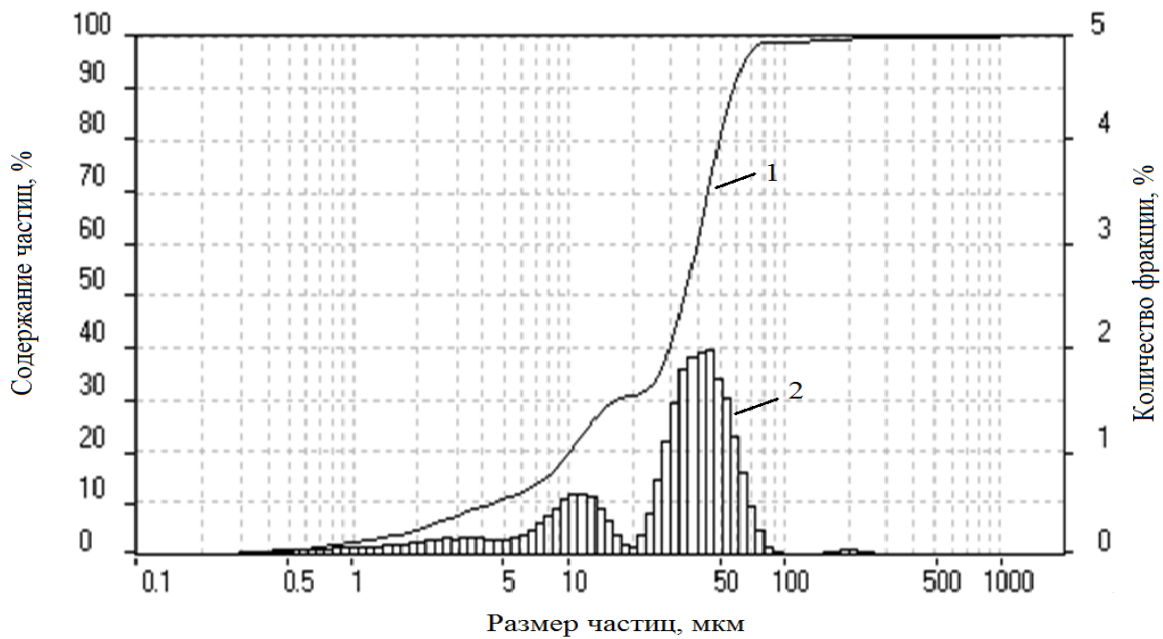


Рисунок 3.23 – Распределение по размерам микрочастиц образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина

Таблица 3.15 – Обобщенные данные распределения по размерам микрочастиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина

Параметр	Результат
<b>D10</b> (10% частиц), мкм	4,5
<b>D20</b> (20% частиц), мкм	10,2
<b>D30</b> (30% частиц), мкм	17,0
<b>D40</b> (40% частиц), мкм	29,8
<b>D50</b> (50% частиц), мкм	34,6
<b>D60</b> (60% частиц), мкм	39,1
<b>D70</b> (70% частиц), мкм	43,9
<b>D80</b> (80% частиц), мкм	49,8
<b>D90</b> (90% частиц), мкм	58,2
<b>D95</b> (95% частиц), мкм	65,4
<b>d[4,3]</b> Объемный средний диаметр, мкм	33,6
<b>d[3,2]</b> Средний диаметр по площади поверхности, мкм	8,9
<b>d[3,0]</b> Средний диаметр по отношению к объёму, мкм	1,7
<b>d[2,0]</b> Средний диаметр по отношению к площади, мкм	0,8
<b>d[1,0]</b> Средний диаметр по отношению к длине, мкм	0,5

Примечание: D50 (50% частиц) – 34,6 мкм, то есть частиц, размером меньше или равно 34,6 мкм в пробе содержится 50,0 % от общего объема.



### 3.3.3 Рентгеноспектральный микроанализ частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Методом растровой электронной микроскопии с помощью детектора вторичных электронов были исследованы частицы электроэрозионной порошковой меди, полученные в керосине. С помощью энерго-дисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D, были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в различных точках на поверхности электроэрозионной порошковой меди. Результаты микроанализа электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина, приведены на рис. 3.24. Усредненный элементный состав образца электроэрозионной порошковой меди представлен в табл. 3.16.

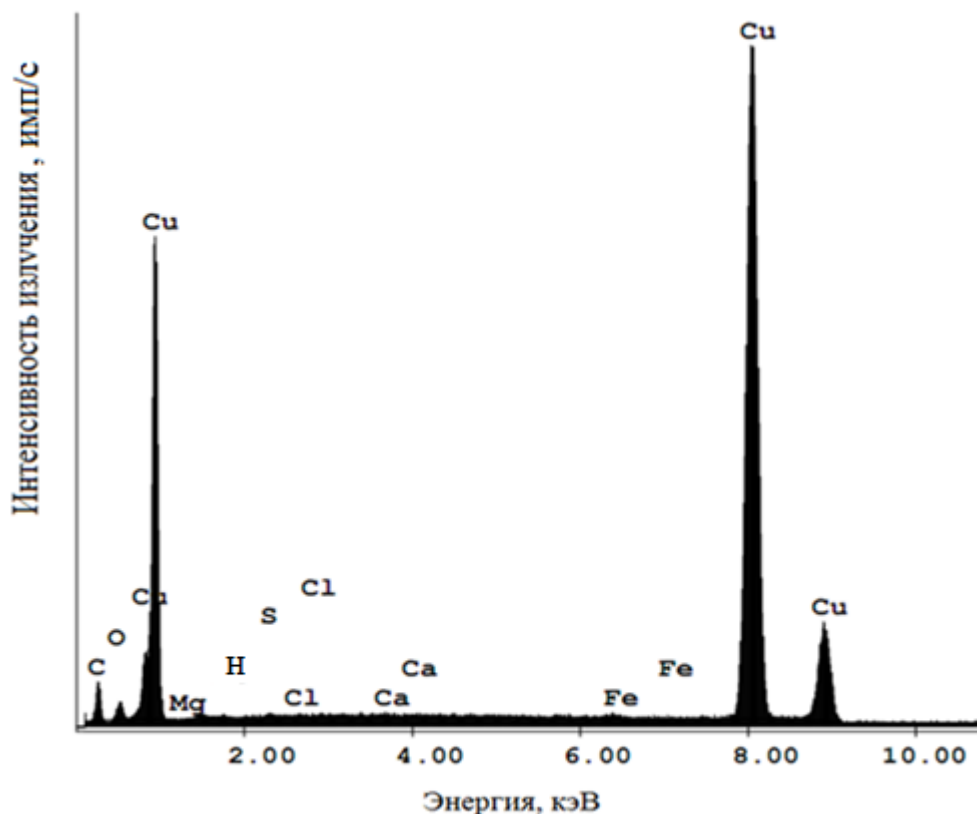


Рисунок 3.24 –Элементный состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина

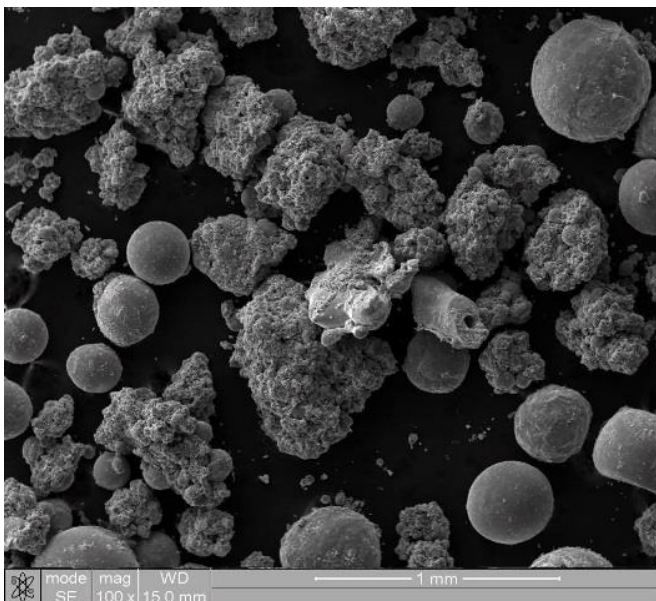
Таблица 3.16 – Усредненный элементный состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина

Элемент	Вес, %
Cu	79,45
C	17,70
O	2,85

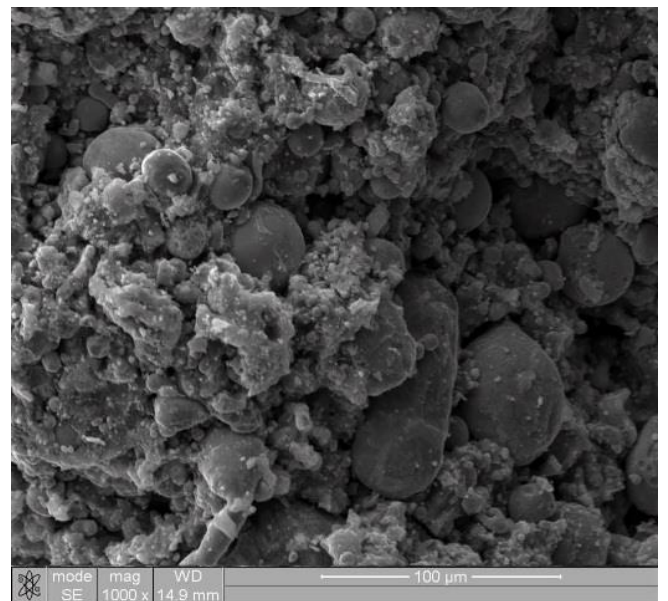
Установлено, что основными элементами полученной в керосине электроэрозионной порошковой меди являются медь (79,45 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,85 %).

### 3.3.4 Форма и морфология частиц электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Изучение формы и морфологии электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина, проводили на растровом электронном микроскопе (QUANTA 600 FEG, Германия). С помощью данного микроскопа были выполнены снимки, представленные на рис. 3.25.



а) ( $\times 100$ )



б) ( $\times 1000$ )

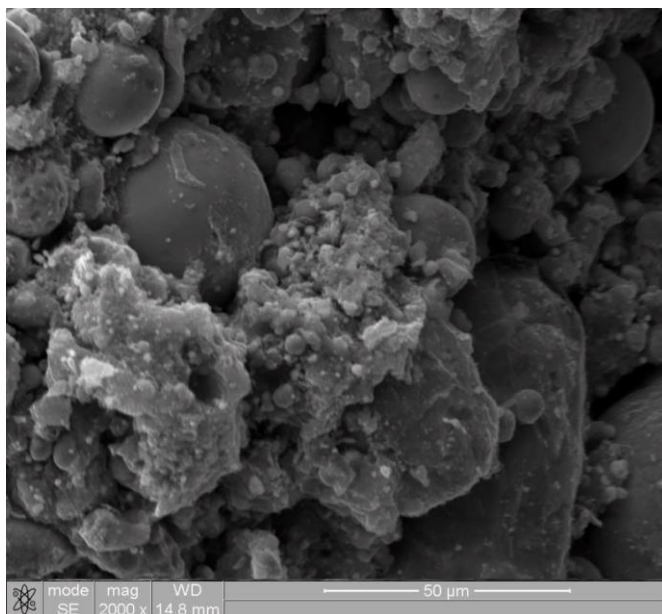
в) ( $\times 2000$ )

Рисунок 3.25 –Микроскопия электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Таким образом, на основании представленных рисунков, электроэрозионная порошковая медь, полученная из медных отходов в среде керосина, состоит из частиц неправильной формы.

### 3.3.5 Рентгеноструктурный (фазовый) состав электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Рентгеноструктурный анализ электроэрозионной порошковой меди, полученной в среде керосина, проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Результаты проведенного рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 3.17 и на рис. 3.26.

Из данных, представленных в табл. 3.17 видно, что максимумы излучения приходятся на медь и оксид меди (I).

Таблица 3.17 – Список максимумов рентгенограммы электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

№	2 $\theta$ , градус	Высота, Гц	Интенсивность	Размер, анг.	Название фазы
1	36,56	1177	1,31	129	Оксид меди (I)
2	39,12	900	0,41	389	Неизвестен
3	42,37	357	0,55	171	Оксид меди (I)
4	43,47	118898	0,20	576	Медь
5	45,44	536	0,27	548	Неизвестен
6	50,61	49408	0,29	430	Медь
7	61,34	279	1,00	125	Оксид меди (I)
8	74,27	24212	0,34	444	Медь
9	90,06	20478	0,47	366	Медь

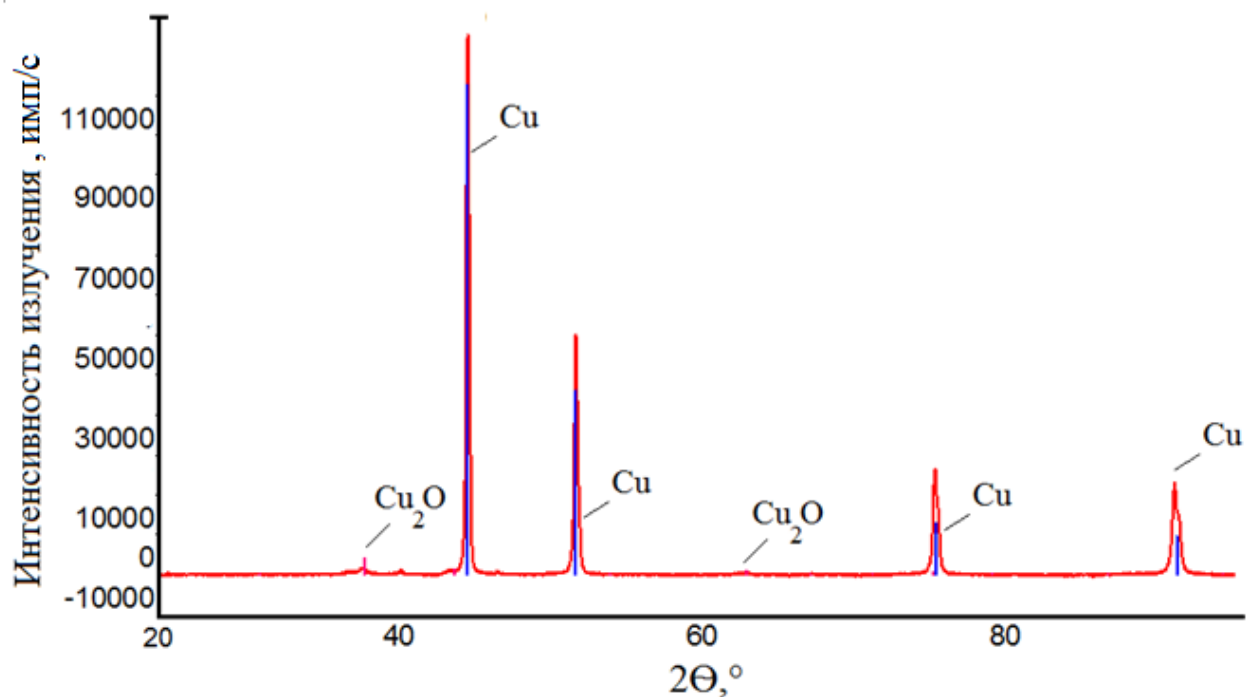


Рисунок 3.26 – Рентгенограмма электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

По результатам проведенного исследования было установлено, что основными фазами в порошковой меди, полученной методом электроэрозионного диспергирования в керосине, являются медь и оксид меди (I).

### 3.3.6 Способность к прессованию в пресс-формах электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Прессование электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине при емкости разрядных конденсаторов 45,5 мФ, напряжении на электродах 220 В и частоте следования импульсов 44 Гц проводили с помощью гидравлического пресса для брикетирования, при нагрузке 1, 3, 5 и 7 т/см<sup>2</sup>. Получить прессовки из электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине не удалось из-за большого количества примесей в составе. Экспериментально установлено, что порошковая медь, полученная электроэрозионным диспергированием медных отходов в керосине, не прессуется в пресс-формах.

### 3.3.7 Способность к изостатическому прессованию электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине

Изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди, полученной в керосине проводили на прессе «EPSI» при давлении 200, 300, 400 МПа.

Экспериментально установлено, что порошковая медь, полученная электроэрозионным диспергированием медных отходов в керосине, изостатически не прессуется.

### 3.4 Сравнение свойств электроэрозионной порошковой меди, полученной в дистиллированной воде и керосине

В ходе проведенных исследований установлено влияние свойств рабочей жидкости на свойства порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием отходов электротехнической медной проволоки. Различия свойств электроэрозионной порошковой меди, полученных в кислородсодержащей жидкости (воде дистиллированной) и углеродсодержащей жидкости (керосине) представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Сравнение свойств электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде дистиллированной и в керосине

Свойства порошковой меди	Электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде	Электроэрозионная порошковая медь, полученная в керосине
Средний размер частиц	24 мкм	34 мкм
Удельная площадь поверхности	0,2 м <sup>2</sup> /г	0,08 м <sup>2</sup> /г
Морфология	В основном состоит из частиц правильной сферической формы и небольшого количества частиц неправильной формы (конгломератов)	Состоит из частиц правильной сферической формы и большого количества частиц неправильной формы (конгломератов)
Элементный состав	99,92 % меди 0,08 % примесей	79,45 % меди 17,7 % углерода 2,01 % кислорода 0,84 % примесей
Способность к прессованию	Прессуются	Не прессуются

Отмечено, что в свойствах полученной электроэрозионной порошковой меди имеют место различия, а именно:

- по среднему размеру частиц: 24 мкм (вода) и 34 мкм (керосин);
- по удельной площади поверхности: 0,2 м<sup>2</sup>/г (вода) и 0,08 м<sup>2</sup>/г (керосин);
- по морфологии: электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде, состоит из частиц правильной сферической формы; электроэрозионная порошковая медь, полученная в керосине, состоит из частиц неправильной формы;
- по элементному составу: электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде, состоит из 99,92 % меди и 0,08 % примесей; электроэрозионная

порошковая медь, полученная в керосине, состоит из 79,45 % меди, 17,7 % углерода, 2,01 % кислорода и 0,84 % примесей;

– по прессуемости: электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде, прессуется в пресс-формах и изостатически; электроэрозионная порошковая медь, полученная в керосине не прессуется.

### 3.5 Выводы к главе 3

1. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлены состав, структура и свойства порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием отходов электротехнической медной проволоки в дистиллированной воде.

2. По результатам проведенных экспериментальных исследований установлены состав, структура и свойства порошковой меди, полученной электроэрозионным диспергированием отходов электротехнической медной проволоки в среде керосина.

3. По полученным результатам можно сказать, что большую производительность имеет диспергирование в воде дистиллированной.

4. Электроэрозионная порошковая медь содержит наночастицы меди.

5. Электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде, прессуется в пресс-формах и изостатически; электроэрозионная порошковая медь, полученная в керосине не прессуется.

6. Для дальнейших исследований по спеканию электроэрозионной порошковой меди целесообразно использовать порошковую медь, полученную электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде.

7. Для дальнейших исследований по модификации гальванических покрытий целесообразно использовать наночастицы порошковой меди, полученные электроэрозионным диспергированием в дистиллированной воде.

## 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ

### 4.1 Обоснование выбора метода формования электроэрозионной порошковой меди

Основными сдерживающими факторами применения методов холодного статического прессования в закрытых пресс-формах для изготовления спеченных электроконтактных изделий являются ограничения размеров, массы и сложности конфигурации прессуемых изделий, неравноплотность по объему прессовок, вызываемая трением порошкового материала о стенки пресс-формы. Одним из эффективных способов преодоления указанных трудностей является применение изостатического прессования, представляющего собой формование порошкового материала в деформируемой оболочке под действием всестороннего сжимающего напряжения. Наиболее распространенной разновидностью такого процесса является гидростатическое формование, сущность которого заключается в том, что исходную порошковую шихту засыпают в эластичную оболочку, герметизируют помещают в рабочую камеру и подвергают всестороннему сжатию жидкостью под высоким давлением.

При изостатическом формовании на уплотняемый материал оказывается одинаковое давление жидкости или газа со всех сторон. Поэтому преимуществом этого способа формования является равномерное распределение плотности. Кроме того, из-за отсутствия напряжений трения на контактных поверхностях снижается общая энергия, необходимая для уплотнения, поэтому напряжения прессования могут оказаться ниже. Основная цель, которая ставится при использовании устройств изостатического прессования – добиться наиболее однородного распределения плотности по сечению изделия. При этом могут быть решены и чисто технологические проблемы устранения дефектов, характерных для производства изделий в условиях действия напряжений трения. Среди этих проблем можно отметить следующие: налипание меди на рабочую поверхность инструмента, обра-



зование трещин в областях локализации деформаций. Поэтому формуемость электроэрозионной порошковой меди определяли с использованием изостатического формования.

#### 4.2 Изостатическое формование и спекание электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Изостатическое прессование электроэрозионной порошковой меди, полученных в воде, проводили в гидростате «EPSI» СІР 400-200\*1000У. Скомпактированные образцы спекали в высокотемпературной печи «Nabertherm» VHT 8/22 в вакууме при температуре 900 °С и 1000 °С в течение 1 часа. Исследования провели в сравнении с образцом, полученным изостатическим прессованием и спеканием электролитической порошковой меди ПМС-1 [135-137].

#### 4.3 Плотность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Результаты исследования плотности полученных спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученного в воде, и ПМС-1, представлены в табл. 4.1.

Установлено, что плотность спрессованных образцов электроэрозионной меди – 8,09 г/см<sup>3</sup>, ПМС-1 – 7,50 г/см<sup>3</sup>, т.е. на 8 % выше.

Установлено, что плотность спеченных при 1000 °С образцов электроэрозионной меди – 8,51 г/см<sup>3</sup>, ПМС-1 – 7,88 г/см<sup>3</sup>, т.е. на 8 % выше.

Установлено, что плотность спеченных при 900 °С образцов электроэрозионной меди – 8,25 г/см<sup>3</sup>, ПМС-1 – 7,7 г/см<sup>3</sup>, т.е. на 7 % выше.

Таким образом, исследование плотности изостатически спрессованных и спеченных образцов подтверждает, что меньшая дисперсность электроэрозионной порошковой меди и наличие наночастиц в ее составе позволяет достигать большей плотности при меньшей температуре спекания.

Таблица 4.1 – Исследование плотности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде и ПМС-1

Образец	Плотность г/см <sup>3</sup>	
	До спекания	После спекания
Электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде (900 °С)	8,09	8,25
Электроэрозионная порошковая медь, полученная в воде (1000 °С)		8,51
ПМС-1 (900 °С)	7,50	7,70
ПМС-1 (1000 °С)		7,88

Также установили, что плотности спеченных образцов меньше на 8,0 % (900 °С) и 5,0 % (1000 °С) плотности литой меди, что, видимо, связано с остаточной пористостью порошковых материалов, которая является их наиболее характерной отличительной чертой. Наиболее правильную форму пор и равномерное их распределение имеют изделия, изготовленные из порошков со сферической формой частиц. Мелкие, замкнутые, округлой формы поры понижают механические свойства порошковых изделий в меньшей степени, чем соединяющиеся между собой щелевидные поры, которые выполняют роль внутренних надрезов (трещин). На размер пор и их форму большое влияние оказывают атмосфера и скорость нагрева при спекании. Поэтому, несмотря на то, что в порошке меди чистотой выше 99,95 % отдельные частицы могут иметь такие же свойства, как литая медь, наличие остаточной пористости не дает прессованием и спеканием достигнуть плотности 8,94 г/см<sup>3</sup>.

Согласно данным таблицы 1.10 пористость спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди находится в диапазоне 9..2 % и относится к третьей группе пористости из четырех. Численное значение пористости будет определено ниже.

4.4 Усредненный элементный состав спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Результаты рентгеноспектрального микроанализа спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1, полученные с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенный в РЭМ «Quanta 200 3D», представлены в табл. 4.2 и на рис.4.1-4.2.

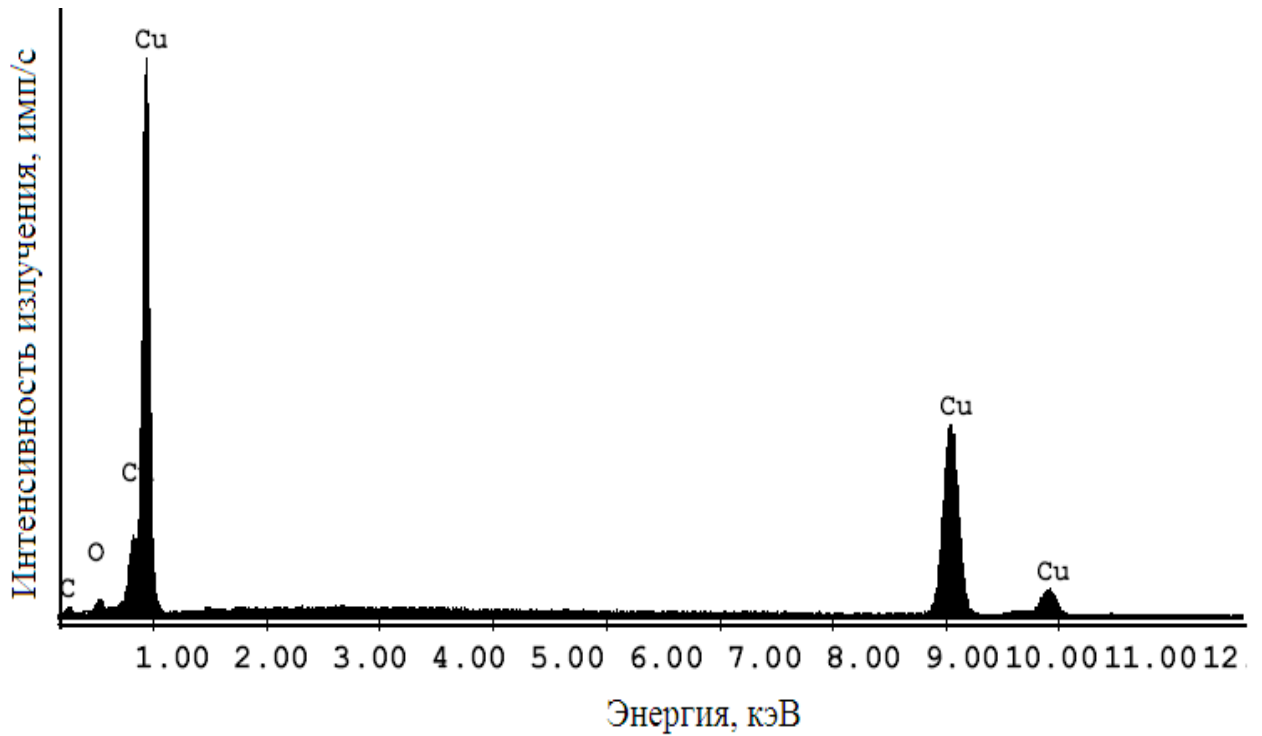


Рисунок 4.1 – Элементный состав спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

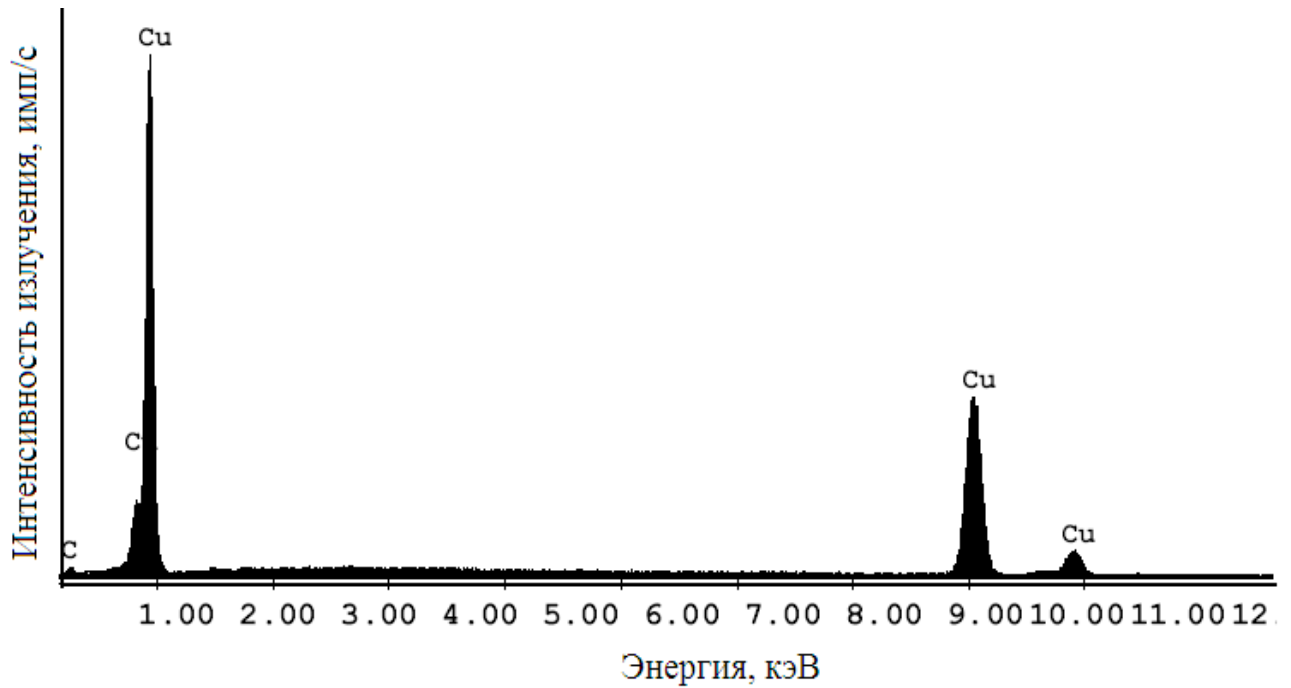


Рисунок 4.2 –Элементный состав ПМС-1

Таблица 4.2 – Усредненный элементный состав спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, и ПМС-1

Образец	Элемент	Вес, %
Электроэрозионная медь	Cu	99,11
	C	0,32
	O	0,57
ПМС-1	Cu	99,30
	C	0,70

Основными элементами в спеченном образце электроэрозионной меди, полученной в воде являются медь (99,11 %), углерод (0,57 %) и кислород (0,32 %).

Основными элементами в спеченном образце ПМС-1 являются медь (99,30 %) и углерод (0,70 %).

#### 4.5 Морфология спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Результаты исследования микроструктуры образцов, полученных спеканием электроэрозионной порошковой меди, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа «QUANTA 200 3D», представлены на рис. 4.3.

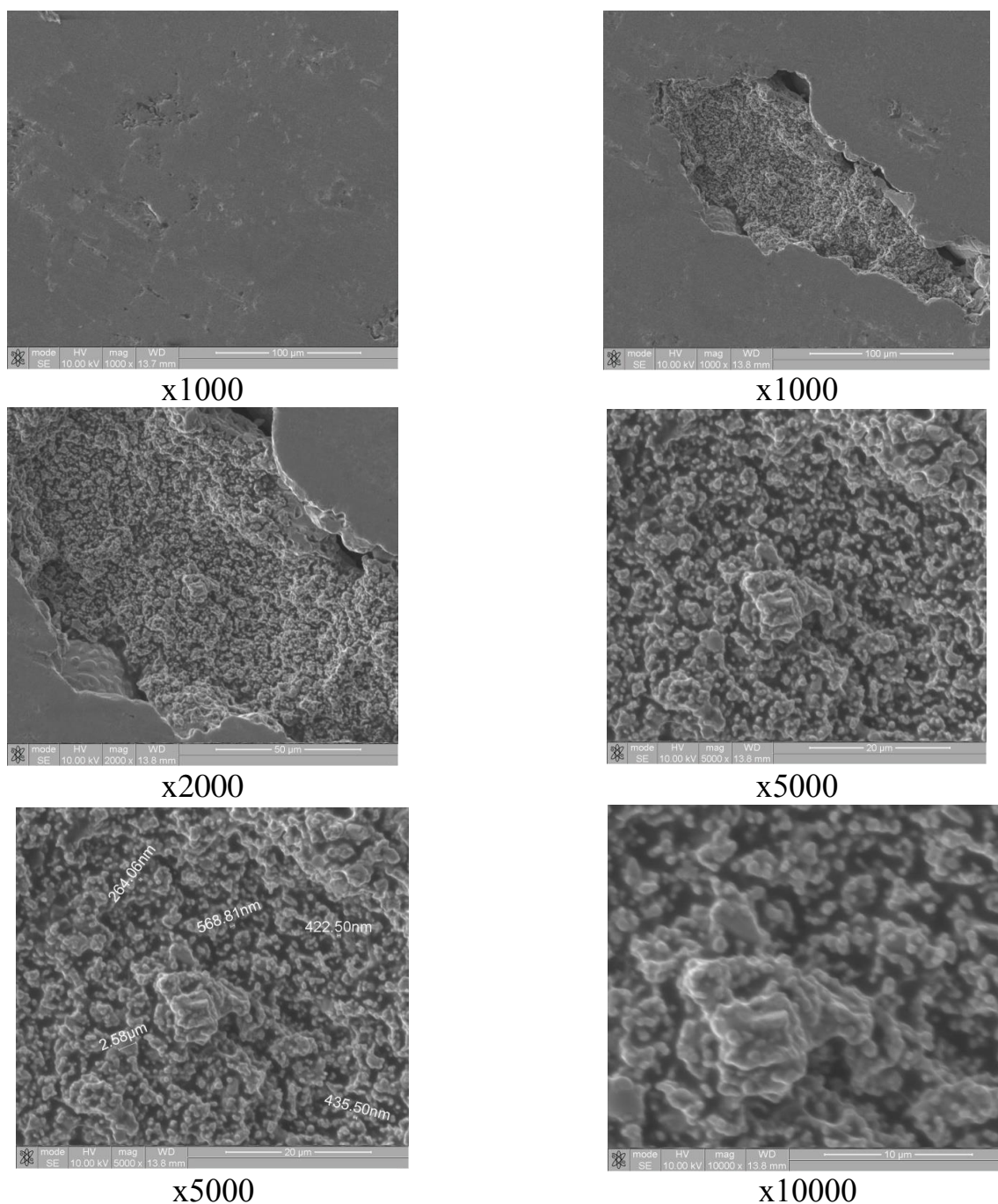


Рисунок 4.3 – Морфология спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде (растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D)

Результаты исследования микроструктуры образцов, полученных спеканием электроэрозионной порошковой меди, выполненные оптическим микроскопом OLYMPUS GX51, представлены на рис. 4.4.

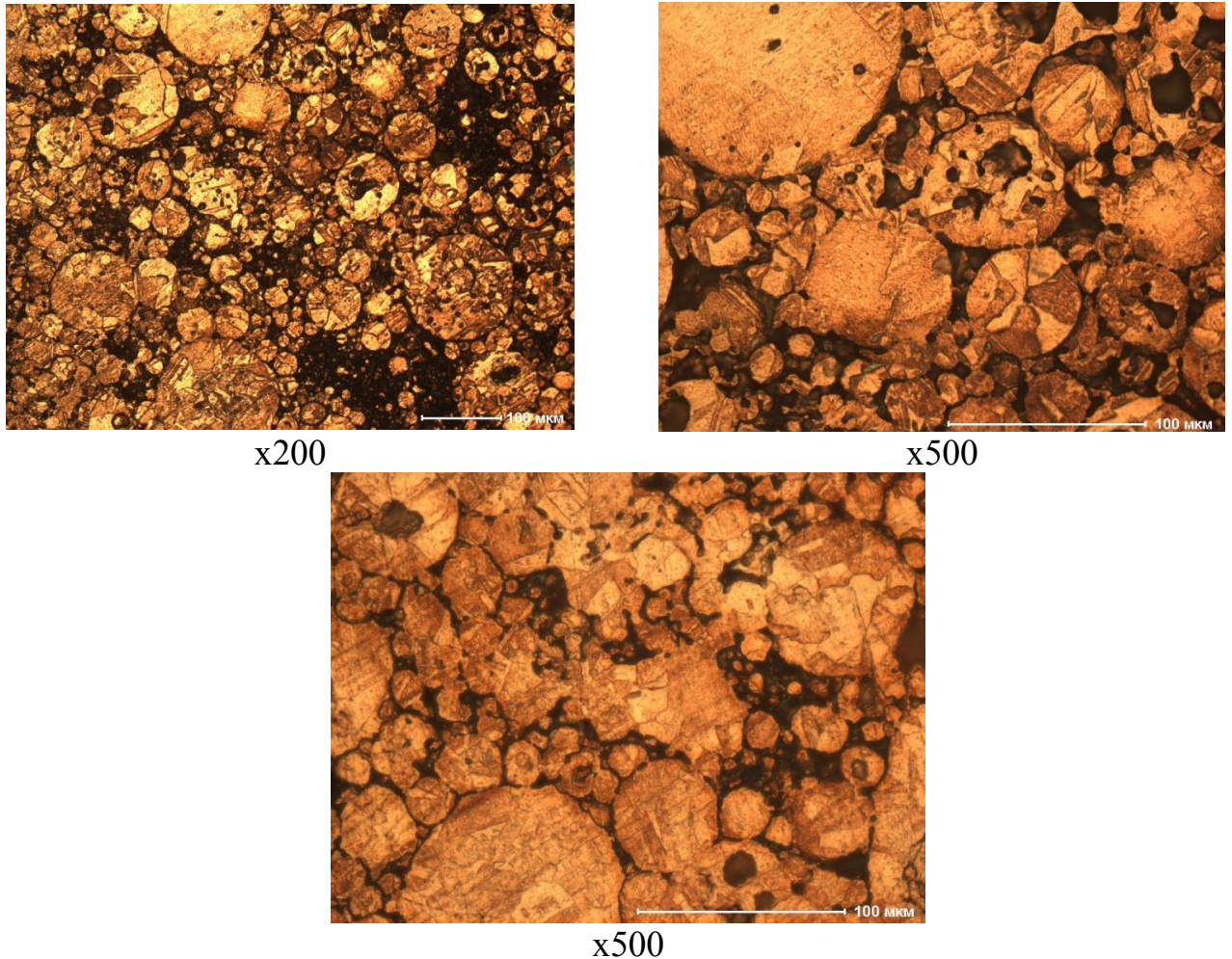


Рисунок 4.4 – Морфология спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде (оптический микроскоп OLYMPUS GX51)

Результаты исследования микроструктуры спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа «Quanta 600 FEG», представлены на рис. 4.5.

Установлено, что спеченный образец электроэрозионной порошковой меди состоит из частиц меди, при этом, мелкие частицы заполняют пустоты между крупными, поэтому он является малопористым.

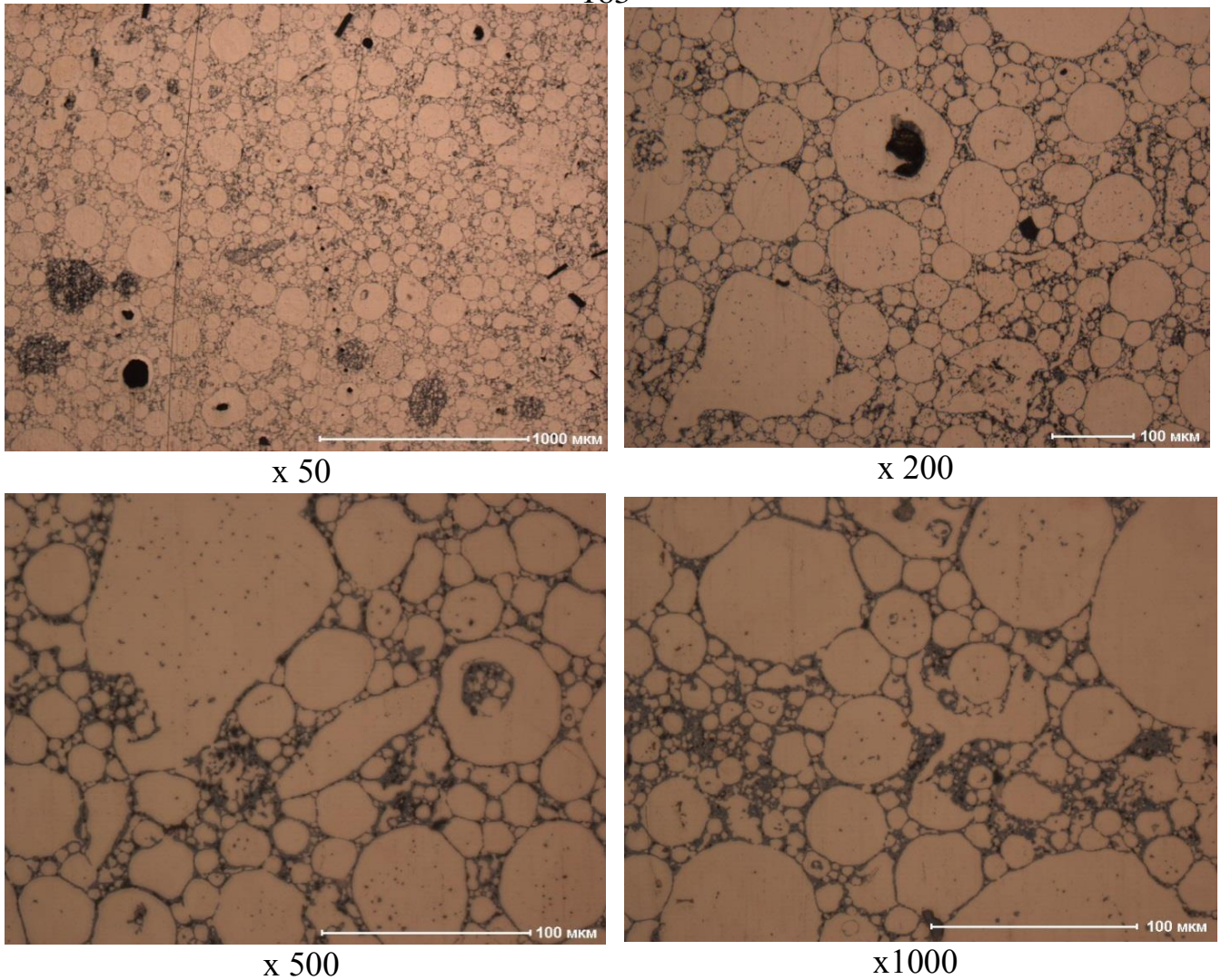
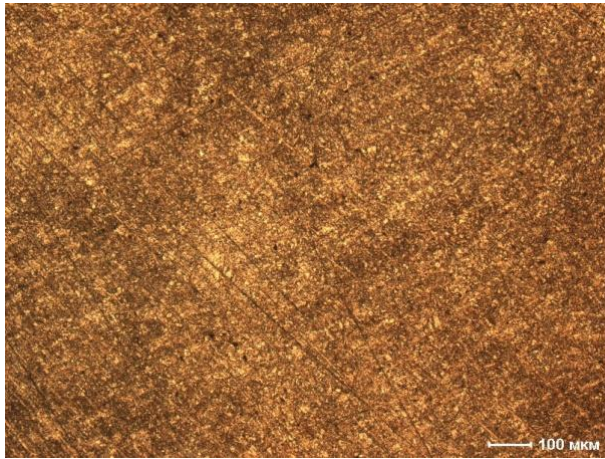


Рисунок 4.5 – Морфология спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде (растровый электронный микроскоп «Quanta 600 FEG»)

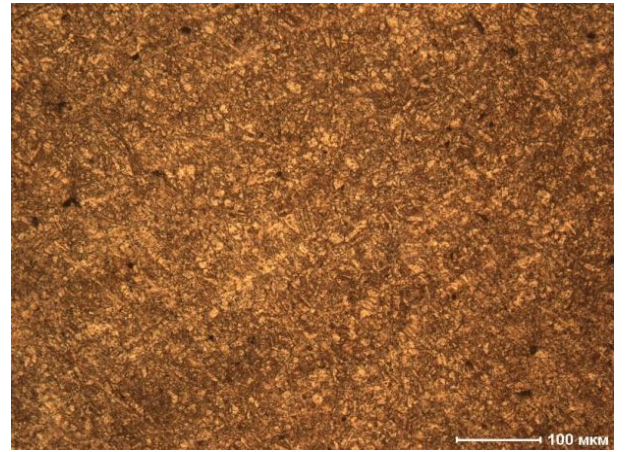
Результаты исследования микроструктуры образцов, полученных спеканием ПМС-1, выполненные с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX51, представлены на рис. 4.6.

Результаты исследования микроструктуры образцов, полученных спеканием ПМС-1, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа «QUANTA 200 3D», представлены на рис. 4.7.

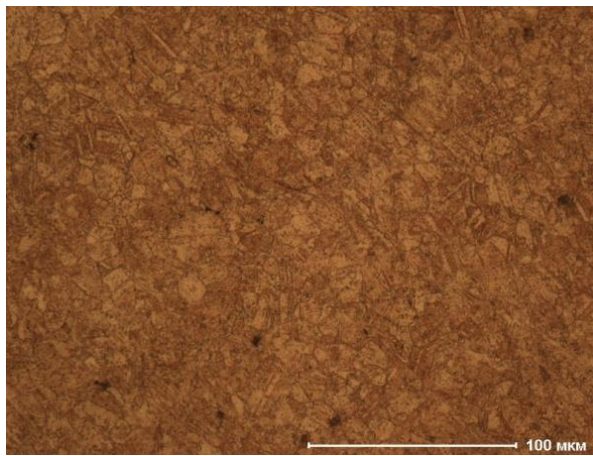
Установлено, что спеченный образец состоит из частиц меди и является малопористым.



x100

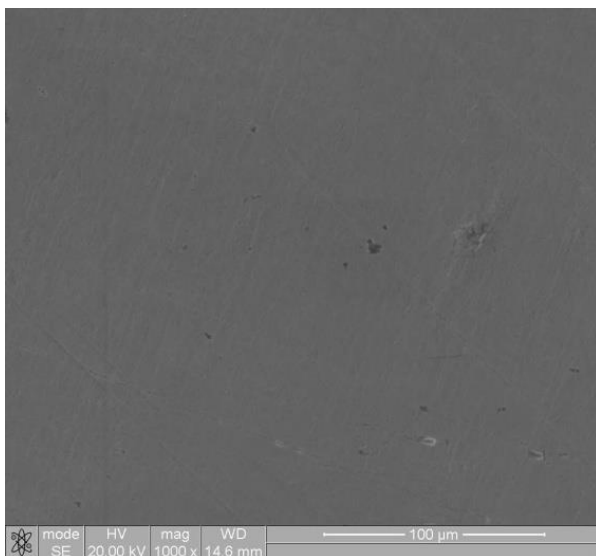


x200

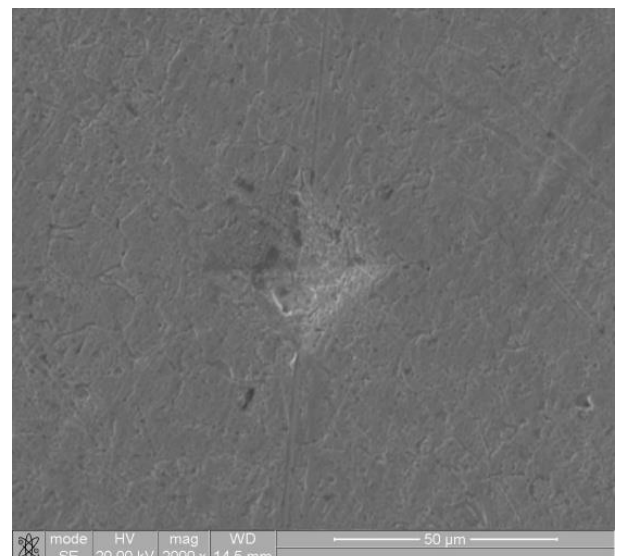


x500

Рисунок 4.6 – Морфология спеченного образца ПМС-1  
(оптический микроскоп OLYMPUS GX51)



x1000



x2000 (отпечаток от индентора)

Рисунок 4.7 – Морфология спеченного образца ПМС-1  
(растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D)



#### 4.6 Твердость спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Испытания твердости образцов по поверхности и поперечному шлифу проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости DM-8 по методу микро-Виккерса при нагрузке на индентор 50 г по десяти отпечаткам. Время нагружения индентора составило 15 с. Результаты исследования твердости образцов, полученных спеканием электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1, представлены в табл. 4.3. Фото отпечатков приведены на рисунке 4.8- 4.10.

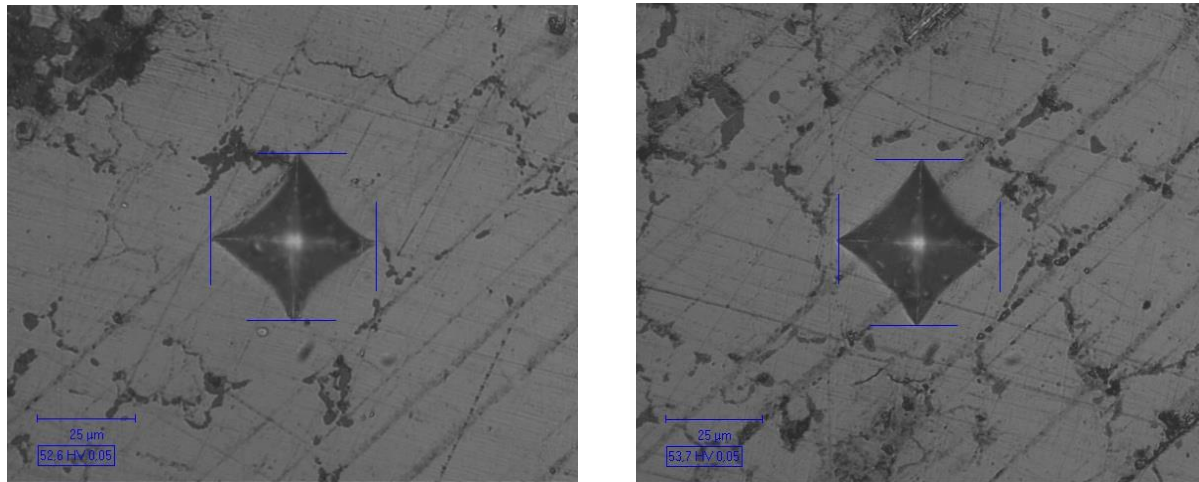


Рисунок 4.8 – Фото отпечатков на поверхности спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде (900 °С)

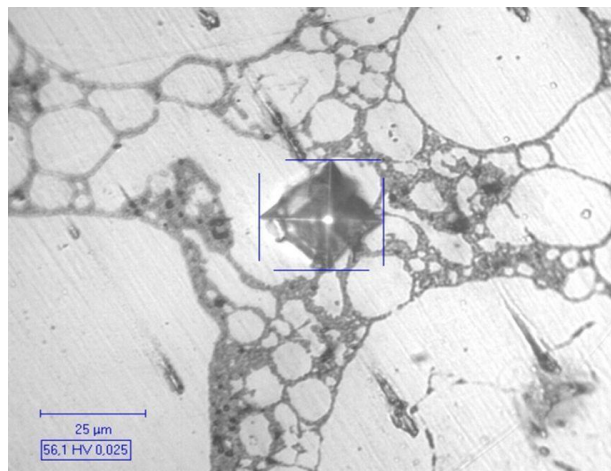


Рисунок 4.9 – Фото отпечатков на поверхности спеченного образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде (1000 °С)

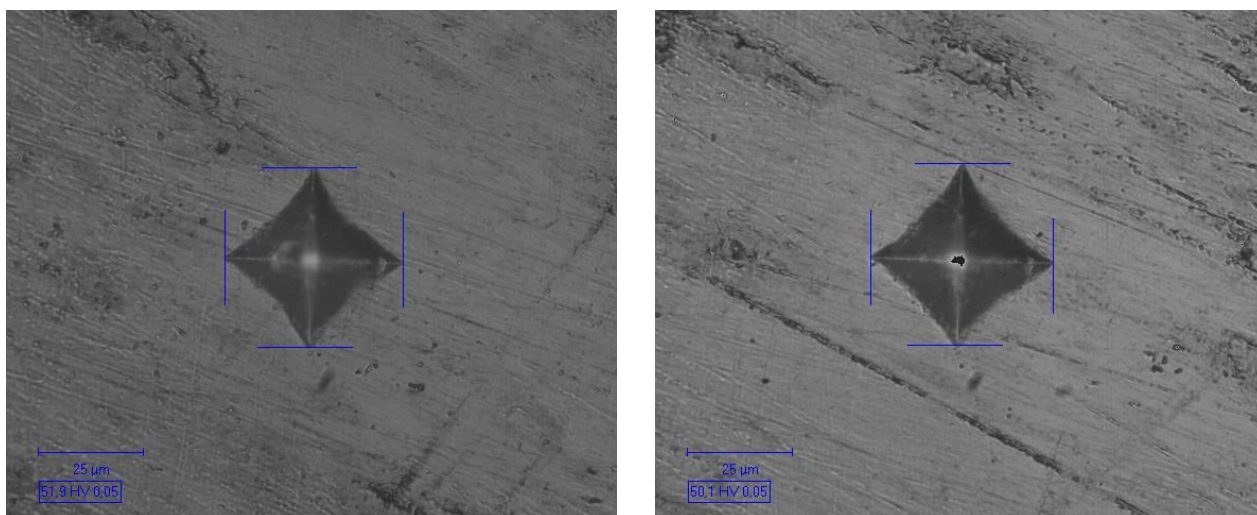


Рисунок 4.10 – Фото отпечатков на поверхности спеченного образца ПМС-1

Установлено, что твердость спеченного при 900 °С образца электроэрозионной порошковой меди – 52,1 HV, твердость спеченного при 1000 °С образца электроэрозионной порошковой меди – 56,1 HV, т.е. на 8 % выше. Установлено, что средняя твердость спеченных при 1000 °С образцов электроэрозионной порошковой меди – 56,1 HV, ПМС-1 – 51,1 HV, т.е. на 10 % выше.

Установлено, что имеет место повышение твердости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди с увеличением температуры спекания от 900 °С до 1000 °С. С повышением температуры спекания плотность и прочность спеченных изделий возрастают и тем быстрее, чем ниже давление прессования. В области низких температур усадка незначительна, так как происходит испарение влаги, удаление адсорбированных газов и восстановление поверхностных оксидов. В области высоких температур происходит значительный рост металлического контакта между частицами, уплотнение пор под действием сил поверхностного натяжения и усадка прессовки.

Таким образом, исследование твердости спеченных образцов подтверждает, что меньшая дисперсность электроэрозионной порошковой меди и наличие наночастиц в ее составе позволяют достигать большей твердости при меньшей температуре спекания.

#### 4.7 Электропроводность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде

Экспериментальные исследования электропроводности выполнены на спеченных образцах размерами 10×10×50 мм из электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1. Сопротивление образцов измерялось цифровым микроомметром DLRO10X фирмы Megger, после чего рассчитывалось удельное сопротивление материала  $\eta$  и его проводимость  $r'$  по формулам 2.5-2.6. Результаты исследования электропроводности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, и ПМС-1 представлены в табл. 4.4. Установлено, что электропроводность образцов, полученных спеканием электроэрозионной меди сопоставима с электропроводностью спеченных образцов ПМС-1.

Таблица 4.4 – Электропроводность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, и ПМС-1

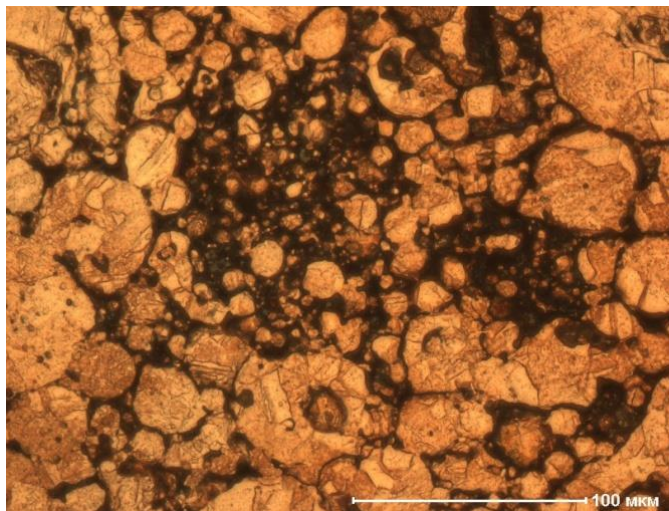
Образец	Удельное электрическое сопротивление, $\cdot 10^9$ Ом м	Электропроводность, $\cdot 10^7$ См/м	Электропроводность, %, от М1
Медь (М1)	17,80	5,62	100
Спеченный образец электроэрозионной порошковой меди (1000 °С)	18,76	5,33	94,8
ПМС-1 (1000 °С)	18,83	5,31	94,4
Спеченный образец электроэрозионной порошковой меди (900 °С)	18,94	5,28	93,9
ПМС-1 (900 °С)	18,90	5,29	94,1

#### 4.8 Пористость спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди

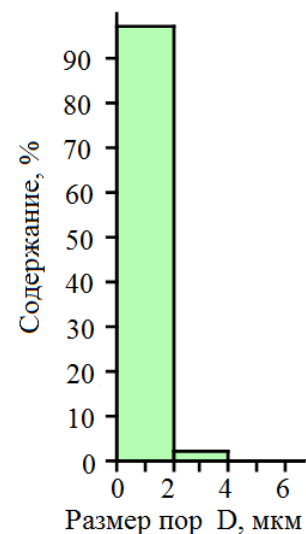
Пористость спеченного при 1000 °С образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, определяли металлографическим методом с помощью оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51, который позволяет количественно проанализировать изображения. Результаты исследования пористости спеченного образца металлографическим методом приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.11.

Таблица 4.5 – Пористость (металлографический метод)

Площадь анализа, кв.мкм	Пористость, %	$D_{\min}$ , мкм	$D_{\max}$ , мкм	$D_{\text{med}}$ , мкм
499722,4	2,16	0,2	4,3	0,6



а) Микроструктура спеченного образца электроэрозионной порошковой меди (x500)



б) Гистограмма распределения пор по размеру (мкм)

Рисунок 4.11 – Определение пористости спеченного образца электроэрозионной порошковой меди

Установлено, что пористость спеченного при 1000 °С образцов электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, равна 2,16 %, что соответствует третьей группе пористости.

#### 4.9 Выводы к главе 4

В ходе проведенного исследования получены и исследованы спеченные образцы, изготовленные из электроэрозионной порошковой меди. По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что порошковая медь, полученная методом электроэрозионного диспергирования из медных отходов в дистиллированной воде, подвергаются спеканию в высокотемпературной печи «Nabertherm» VHT 8/22 в вакууме при температуре 900-1000 °С.

2. Электроэрозионная порошковая медь, полученная методом электроэрозионного диспергирования из медных отходов в среде керосина, не подвергаются спеканию ввиду присутствия значительного количества примесей в ее составе.

3. Проведено сравнение твердости спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1. Установлено, что средняя твердость образцов, полученных спеканием электроэрозионной порошковой меди при 1000 °С равна 56,1 НВ, а образцов, полученных спеканием ПМС-1 – 51,1 НВ.

4. Проведено сравнение плотности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1. Установлено, что плотность спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди выше, чем плотность спеченного образца ПМС-1.

5. Проведено сравнение электропроводности спеченных образцов электроэрозионной порошковой меди и ПМС-1. Установлено, что электропроводность образцов, полученных спеканием электроэрозионной меди сопоставима с электропроводностью спеченных образцов ПМС-1.

6. Установлено, что пористость спеченного при 1000 °С образца электроэрозионной порошковой меди, полученной в воде, равна 2,16 %, что соответствует третьей группе пористости для порошковых материалов на основе меди.

7. Из сопоставления свойств порошковой меди, полученной методами электролиза и ЭЭД, следует, что электроэрозионная медь имеет большую твердость и плотность прессовок и спеченных образцов. При этом, электроэрозионная медь получена из отходов без использования химических веществ с низким расходом электроэнергии, что делает данный способ конкурентоспособным.

## 5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ МЕДИ

### 5.1 Получение гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди

Наличие в электролитах дисперсной фазы существенно влияет на процесс электрокристаллизации и состав гальванических покрытий. При пропускании тока через электролиты-суспензии происходящие процессы принципиально не отличаются от процесса электролиза, так как электролиты-суспензии, как и обычный электролит, обладает ионной проводимостью. Однако присутствие в электролите дисперсной фазы вызывает совместный перенос на катод частиц и ионов с образованием дисперсно-упрочненного покрытия. Состав такого покрытия в значительной мере определяется концентрацией компонентов и дисперсной фазы в растворе, условиями переноса частиц и ионов [50-52].

В процессе осаждения электрохимические реакции вызывают изменение концентрации компонентов раствора у электродов. Это изменение компенсируется доставкой на электрод ионов из глубины раствора. Перенос ионов осуществляется миграцией, диффузией и конвекцией. Эти же механизмы играют важную роль при переносе частиц дисперсной фазы (ДФ).

При отсутствии электрического тока состояние электролита-суспензии характеризуется концентрацией компонентов, температурой, плотностью и другими технологическими факторами. Если в различных частях объема гальванической ванны эти факторы постоянны, то выполняются и условия равновесия – равенство нулю градиентов температуры, плотности, потенциала и др.

При наложении на электролиты-суспензии электрического поля состояние равновесия нарушается, так как становятся возможными процессы термодиффузии, молекулярной диффузии, конвекции или миграции. Эти процессы протекают

до момента установления равновесия в электрохимической системе. Любой из факторов, нарушающих условия равновесия, снижает беспорядочность движения частиц и ионов и одно из направлений их движения преобладает.

Если в процессе осаждения токовый, температурный и конвективный режимы постоянны во времени, то в системе устанавливаются стационарные потоки конвекции, диффузии, миграции, седиментации, термодиффузии частиц и ионов. Это характеризует квазиравновесное (стационарное) состояние электрохимической системы [50-52].

Основой для разработки физико-математических моделей для прогнозирования включения частиц в покрытия являются теоретические и экспериментальные исследования процессов совместного осаждения частиц и ионов металла на катоде. Изучение этих процессов связано с исследованием и оценкой механизмов, лимитирующих образование покрытия на любой стадии процесса. При обосновании стадий процесса принято исходить из наличия характерных признаков для каждой из них и возможности регулирования процесса определенными механизмами. При таком подходе выделены четыре стадии процесса образования покрытия [50-52]: движение частиц ДФ и ионов электролита из объема суспензии в приэлектродный слой; перенос частиц порошка и ионов электролита на катод из приэлектродной зоны; взаимодействие суспензии с поверхностью катода; взаимодействие частиц порошка с кристаллизующимся осадком.

Факт формирования гальванических покрытий, дисперсно-упрочненных частицами самых различных порошковых материалов известен давно. К настоящему моменту разработано и применяется в производстве множество подобных композиций. Однако в последнее время с возрастанием интереса к нанотехнологиям все больше внимания уделяется гальваническим покрытиям, полученным с применением порошков крайне высокой дисперсности.

Сделав обзор исследований, проведенных другими авторами, а также опираясь на результаты своих исследований, можно выделить несколько основных



механизмов гальванических покрытий, непосредственно определяемых свойствами дисперсной фазы.

Известно [50-52], что частицы менее 2 мкм находятся в электролите в виде суспензии и попадают в покрытия в основном по механизму конвективной диффузии, а частицы больших размеров требуют принудительной транспортировки к катоду.

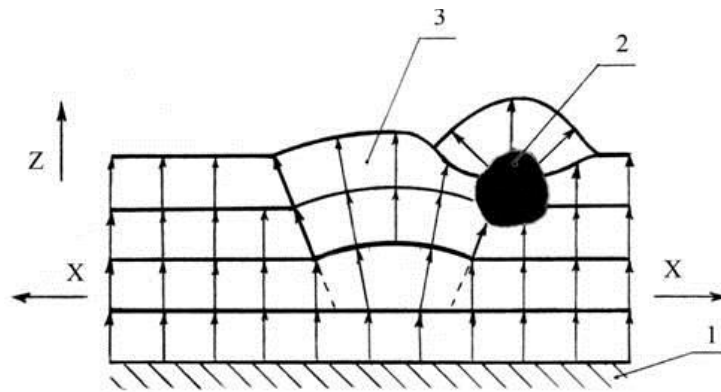
Заращивание относительно крупных частиц (10 – 50 мкм) [50-52] приводит к возникновению напряжений сжатия вокруг них, и как следствие к некоторому улучшению свойств самих покрытий. Необходимо отметить трудности формирования покрытий такого типа – частицы такой дисперсности обладают низкой сорбционной способностью по отношению к покрытиям, малоподвижны в суспензиях, искажают линии электромагнитных полей на поверхностях осаждения. Такой комплекс недостатков достаточно быстро привел к сосредоточению внимания исследователей на порошках с высокой степенью дисперсности (1-5 мкм). Механизм упрочнения покрытий в данном случае пока до конца неясен, основные же гипотезы следующие:

- формирование неоднородных полей внутренних напряжений;
- блокировка роста кристаллитов, включение частиц порошков в покрытие в виде дополнительных центров кристаллизации.

По-видимому, каждый из перечисленных механизмов реализуется в растущем покрытии с различной степенью интенсивности и очевидно, что для реализации каждого из них необходимо обеспечение определенных свойств дисперсной фазы. Мелкая фракция будет блокировать рост крупных кристаллов, и выступать в роли центров электрокристаллизации, способствуя формированию мелкокристаллической структуры покрытия. В этом случае механизм формирования покрытия можно представить следующим образом.

Как и при осаждении неупрочненных покрытий, рост зародыша покрытий будет развиваться в плоскости параллельной подложке, что выражается в послой-

ном формировании гальванических покрытий (рисунок 5.1) [50]. Стрелками показано направление роста покрытия. Однако, частицы дисперсной фазы, зарастая в покрытие, становятся частью катода и дальнейшая электрокристаллизация будет происходить от их поверхности. Таким образом, работа роста покрытия в направлении перпендикулярном подложке значительно снижается. Если частиц адсорбируется на катод достаточное количество, то рост покрытия в данном направлении значительно возрастает, а образование сфероидов подавляется.



1 – подложка; 2 – частица дисперсной фазы; 3 – микросфероид

Рисунок 5.1 – Схема роста композиционного гальванического покрытия

При этом ультрадисперсные частицы не будут создавать искажения линий электромагнитного поля, как при зарастивании крупных частиц, не нарушая тем самым равномерности осаждаемого покрытия.

Рассмотрев модель формирования покрытия можно сделать вывод, что помимо режима электролиза на скорость роста  $x$  покрытий в значительной степени будут влиять адсорбирующиеся на поверхность катода частицы дисперсной фазы.

Гальванические медные покрытия получали электроосаждением слоя металла из электролита, содержащего ионы меди. Для электроосаждения металла использовали гальваническую установку (L1-210 v2, Италия). В качестве подложки использовали сталь 30ХГСА. Для подготовки стальной поверхности использовали состав электрохимического обезжиривания (универсальный) и раствор для электрохимической активации металлов фирмы «24 КАРАТА» (Москва, Россия).

В качестве электролита использовали электролит гальванического блестящего меднения фирмы «24 КАРАТА» (Москва, Россия). На сталь медное покрытие наносили после никелевого, полученного с помощью электролита никелирования подслоного фирмы «24 КАРАТА» (Москва, Россия).

Для модификации покрытий в качестве добавки к электролиту блестящего меднения использовали наночастицы электроэрозионной меди. Наночастицы меди с помощью центрифуги отделили от крупноразмерных. Оставшуюся после центрифугирования суспензию выпарили. Осевший на стенки посуды для выпаривания нанопорошок смыли электролитом блестящего меднения, который в дальнейшем использовали для нанесения медного гальванического покрытия.

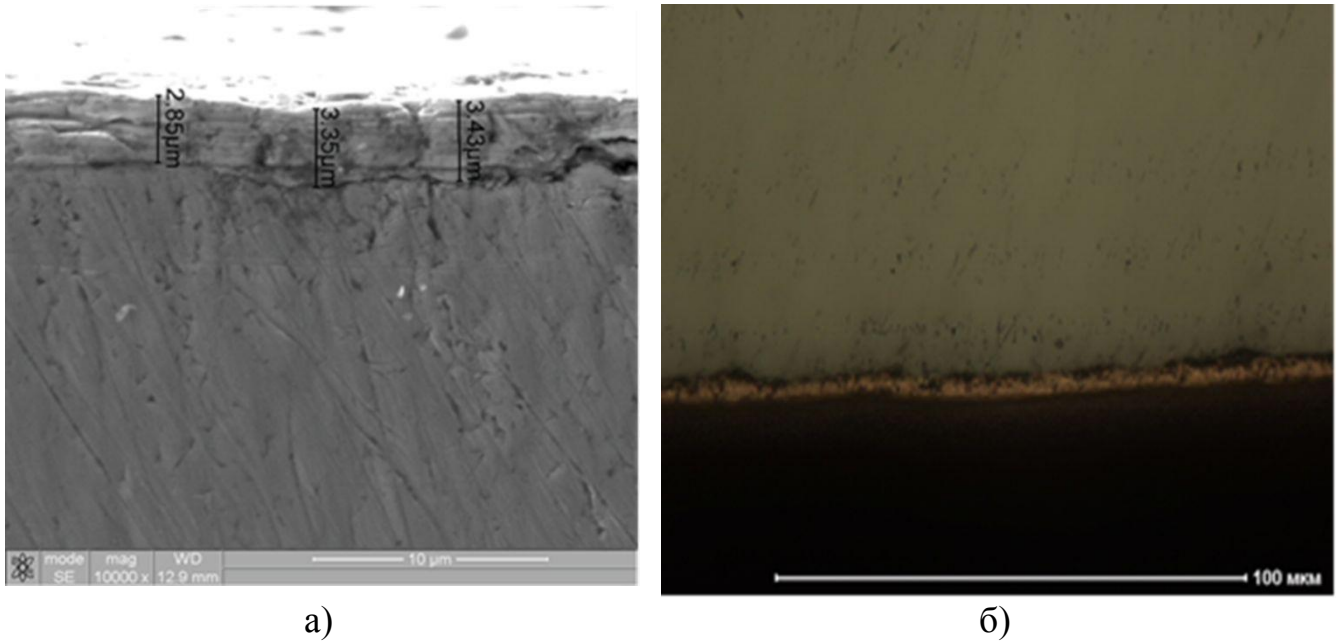
При одинаковых количествах электролитов и режимах установки были получены стандартное покрытие, и покрытие с добавкой наночастиц электроэрозионной меди.

Для установления влияния добавки наночастиц электроэрозионной меди на качество гальванических покрытий, проведены исследования стандартного покрытия, и покрытия, с добавкой наночастиц.

## 5.2 Исследование микроструктуры гальванических покрытий

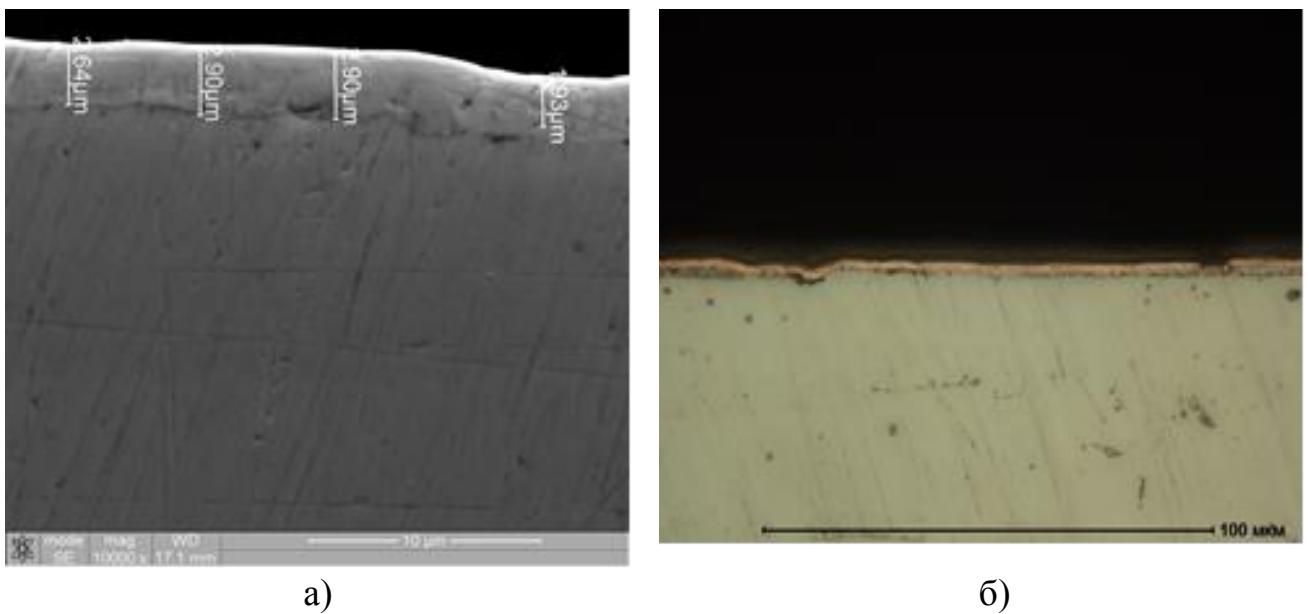
Методом растровой электронной и оптической микроскопии было проведено исследование микроструктуры покрытий (по поперечному шлифу). Результаты исследования стандартного медного гальванического покрытия приведены на рис. 5.2. Результаты исследования медного гальванического покрытия с добавкой наночастиц электроэрозионной меди приведены на рис. 5.3.

Оба медных гальванических покрытия состоят из слоя меди, отделенного от стального основания резкой границей. Стандартное медное покрытие пористое, а медное покрытие, полученное с добавкой наночастиц электроэрозионной меди, имеет более плотную структуру и практически не имеет пор.



а – поперечный шлиф (Quanta 200 3D), б – поверхность (OLYMPUS GX51)

Рисунок 5.2 – Микроструктура стандартного медного гальванического покрытия



а – поперечный шлиф (Quanta 200 3D); б – поверхность (OLYMPUS GX51)

Рисунок 5.3 – Микроструктура медного гальванического покрытия с добавкой наночастиц электроэрозионной меди

## 5.3 Исследование твердости гальванических покрытий

Испытания твердости покрытий по поверхности проводили с помощью автоматической системы анализа микротвердости AFFRI DM-8 по методу микровиккерса при нагрузке на индентор 25 г по десяти отпечаткам со свободным выбором места укола в соответствии с ГОСТом 9450-76 (Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников). Время нагружения индентора составило 15 с. Результаты испытания твердости по поверхности гальванических покрытий приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Среднее значение твердости по Виккерсу гальванических покрытий

Концентрация наночастиц электроэрозионной меди, г / 100 мл. электролита	Среднее значение твердости по Виккерсу, HV	
	Стандартное медное гальваническое покрытие	Медное гальваническое покрытие с добавкой наночастиц электроэрозионной меди
0,03	266	290
0,04		301
0,05		316

Зависимость твердости по Виккерсу исследованных медных гальванических покрытий от концентрации наночастиц электроэрозионной меди в электролите приведена на рис. 5.4.

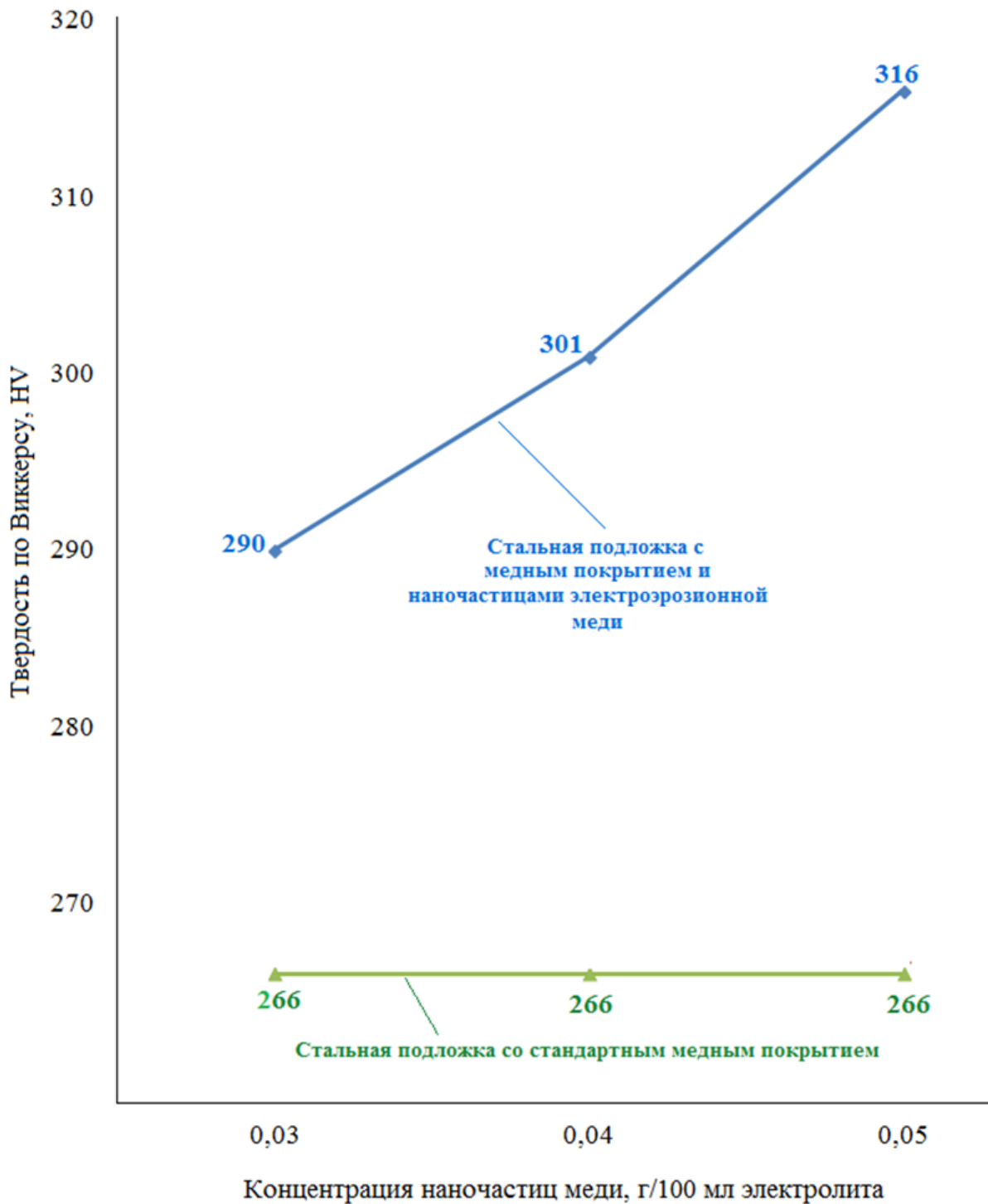


Рисунок 5.4 – Зависимость твердости по Виккерсу медных гальванических покрытий от концентрации наночастиц электроэрозионной меди в электролите

Установлено, что твердость покрытия с наночастицами электроэрозионной меди возрастает с увеличением концентрации наночастиц электроэрозионной меди в электролите. При увеличении концентрации наночастиц электроэрозионной меди с 0,03 до 0,05 г / 100 мл электролита среднее значение твердости медного

покрытия с наночастицами электроэрозионной меди увеличивается с 290 HV до 316 HV, что выше значений твердости образца со стандартным медным покрытием на 8,3 % и 15,8 % соответственно. Таким образом, добавкой наночастиц электроэрозионной меди удалось добиться увеличения твердости на 15,8 %, что доказывает, что введение высокотвердых наночастиц электроэрозионной меди, образующихся при закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании, способствует повышению твердости гальванического покрытия.

Дальнейшее исследование проведено для покрытия, полученного при концентрации наночастиц электроэрозионной меди 0,05 г / 100 мл электролита.

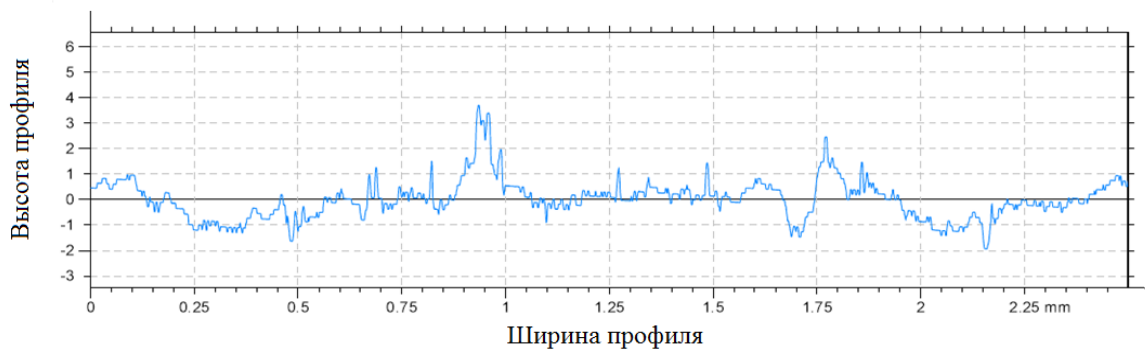
#### 5.4 Исследование шероховатости поверхности покрытий

Шероховатость поверхности медных гальванических покрытий определяли с помощью автоматизированного прецизионного контактного профилометра SURTRONIC 25. Результаты представлены на рис. 5.5. Экспериментально установлены следующие параметры шероховатости медного гальванического покрытия с добавкой наночастиц электроэрозионной меди: среднее арифметическое отклонение профиля медного покрытия с добавкой электроэрозионных наночастиц меди  $R_a = 0,525$ ; высота неровностей профиля по 10 точкам  $R_z = 5,55$ .

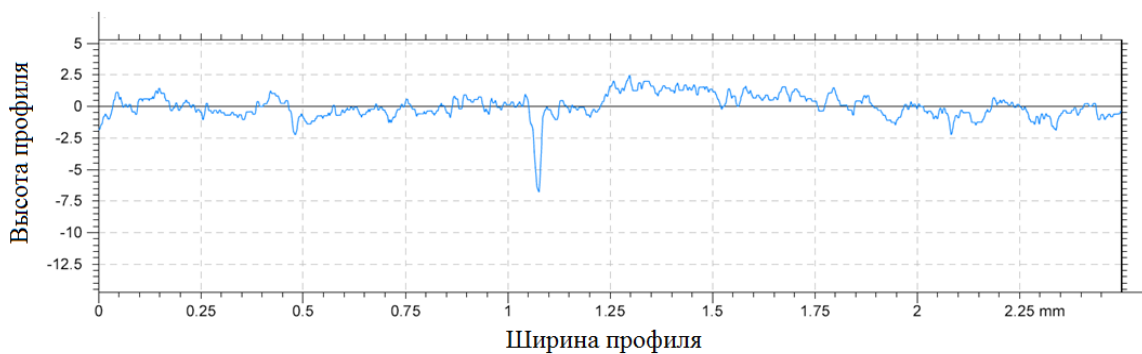
Получены следующие параметры шероховатости стандартного медного покрытия: среднее арифметическое отклонение профиля медного покрытия  $R_a = 0,434$ ; высота неровностей профиля по 10 точкам  $R_z = 4,17$ .

Установлено, что высота неровностей профиля по 10 точкам и среднее арифметическое отклонение профиля медного гальванического покрытия с добавкой наночастиц электроэрозионной меди незначительно выше, чем у стандартного медного покрытия. Средние арифметические отклонения профилей обеих покрытий соответствуют 8 классу шероховатости деталей. Высота неровностей профиля по 10 точкам обеих покрытий соответствуют 7 классу шероховатости де-

талей. Таким образом, существенного изменения шероховатости поверхности покрытия не обнаружено.



а)



б)

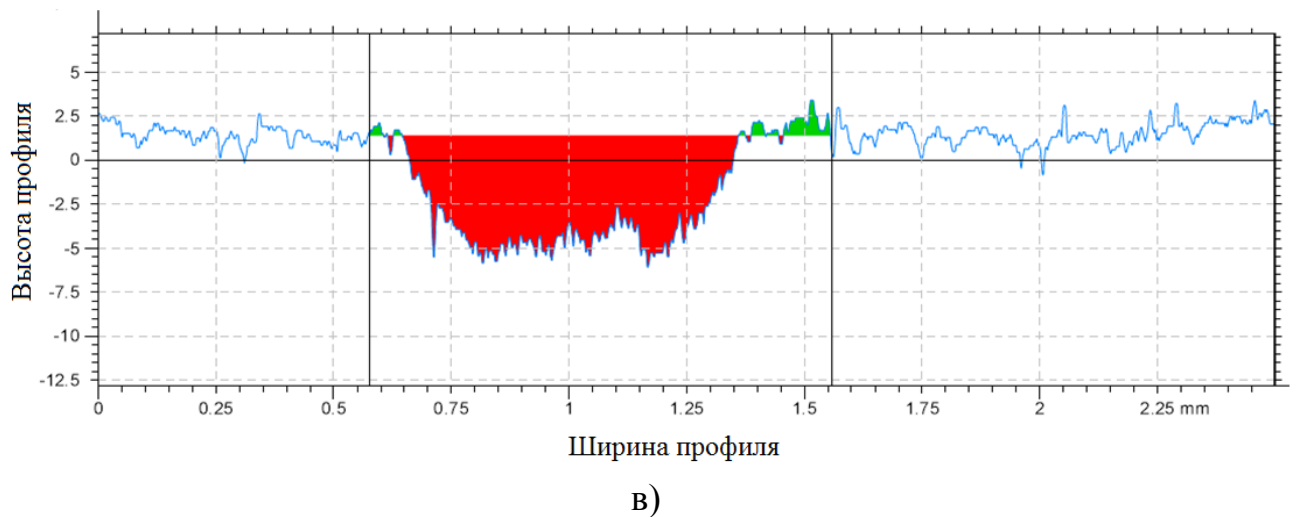
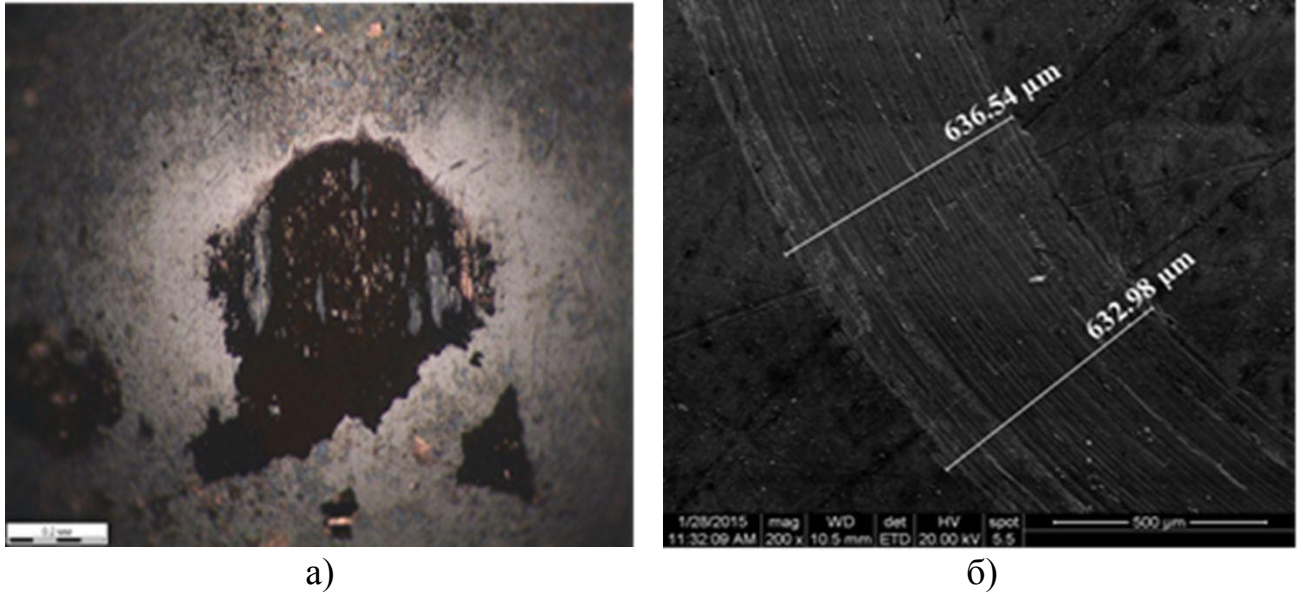
а) стандартное медное покрытие; б) медное покрытие с наночастицами электроэрозионной меди

Рисунок 5.5 – Шероховатость поверхности

### 5.5 Исследование коэффициента трения и скорости износа покрытий

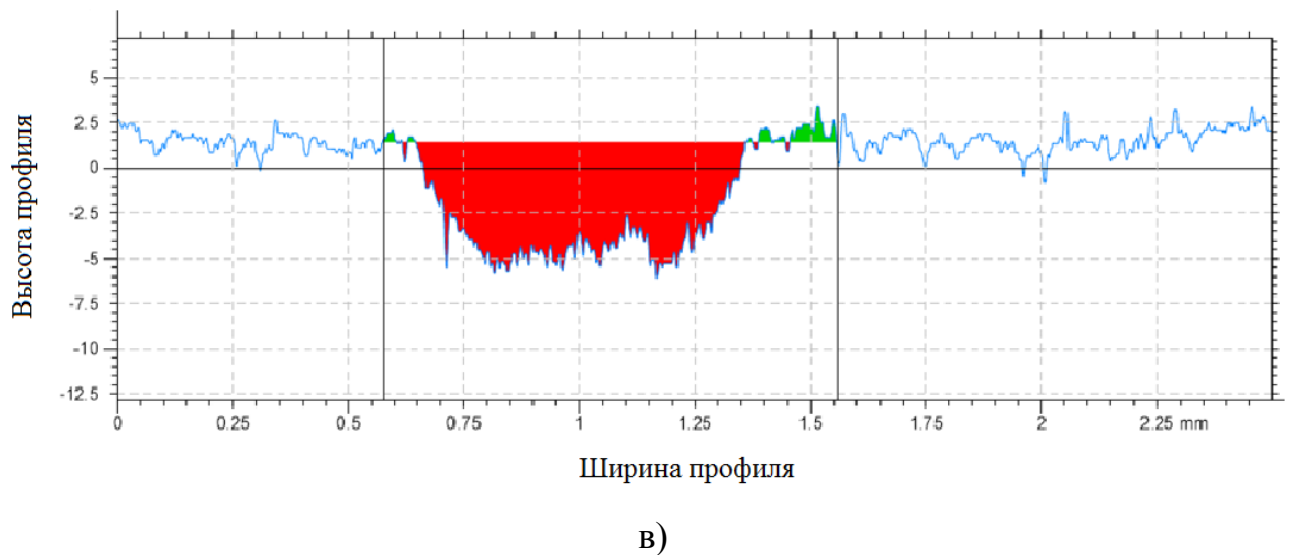
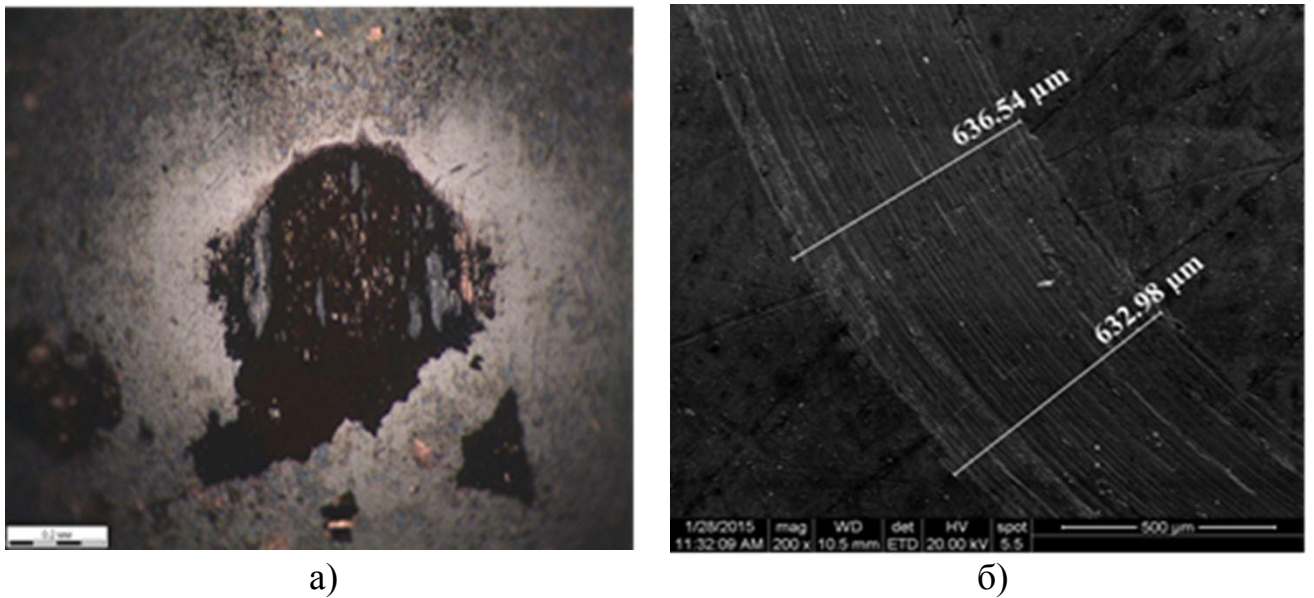
Коэффициент трения и скорость износа поверхности образца и контртела измеряли на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария). После испытаний были изучены поверхности разрушения обоих компонентов пары трения: контртело (шарик) – стандартное медное покрытие (рис. 5.6) и контртело (шарик) – медное покрытие с наночастицами электроэрозионной меди (рис. 5.7).





а) оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после многократных проходов по исследуемой поверхности образца медного покрытия (x100);  
 б) зона механического контакта контртело – стандартное медное покрытие; в)  
 профиль бороздки износа поверхности образца

Рисунок 5.6 – Поверхность разрушения пары трения контртело (шарик)  
 и стандартного медного покрытия



а) оптическое изображение пятна износа контртела (шарика) после многократных проходов по исследуемой поверхности образца медное покрытие с наночастицами меди (x100); б) зона механического контакта контртело – медное покрытие с добавлением медных электроэрозионных порошков микро- и нанодробей; в) профиль бороздки износа поверхности образца

Рисунок 5.7 – Поверхность разрушения пары трения контртело (шарик) и медного покрытия с наночастицами электроэрозионной меди

Значения коэффициента трения  $\mu$  и фактора износа, полученные при испытаниях, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Трибологические характеристики исследуемых покрытий

Исследуемый образец	Средний коэффициент трения ( $\mu$ )	Фактор износа статистического партнера, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^{-6}$	Фактор износа образца, $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^{-6}$
Стандартное медное покрытие	0,943	7,283	254,2
Медное покрытие с добавлением наночастиц электроэрозионной меди	0,972	5,457	231,4

Отмечено, что имеет место 10 %-ное увеличение износостойкости покрытия с добавкой наночастиц электроэрозионной меди, связанное с введением высокотвердых наночастиц электроэрозионной меди и большей твердостью самого покрытия.

## 5.6 Выводы к главе 5

В ходе проведенного исследования получены и исследованы медные гальванические покрытия, изготовленные с добавлением наночастиц электроэрозионной меди и стандартное. По результатам сравнительных экспериментальных исследований сделать следующие выводы:

1. Установлено, что высота неровностей профиля по 10 точкам и среднее арифметическое отклонение профиля медного покрытия с добавлением наноча-

стиц электроэрозионной меди незначительно выше, чем у стандартного медного покрытия.

2. Отмечено, что твердость медного покрытия с добавлением наночастиц электроэрозионной меди на 15,8 % выше, чем твердость образца со стандартным медным покрытием.

3. Значения коэффициента трения  $\mu$  и фактора износа, полученные при трибологических испытаниях, позволяют сказать, что имеют место отличия в износостойкости покрытий. Данные отличия в износостойкости исследуемых образцов связаны с введением высокотвердых наночастиц электроэрозионной меди и большей твердостью самого покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена важная научно-практическая задача, направленная на разработку на основе научных исследований технологии получения пригодной к промышленному применению порошковой меди из отходов электроэрозионным диспергированием, ее исследование и практическое применение.

**Основные результаты и выводы**

1. Разработан способ получения порошковой меди из отходов электротехнической медной проволоки, отличающийся тем, что отходы электротехнической медной проволоки, содержащие не менее 99,5% меди, подвергают электроэрозионному диспергированию в дистиллированной воде при частоте следования импульсов 28...100 Гц, напряжении на электродах 150 ... 220 В и емкости разрядных конденсаторов 25,5...55,5 мкФ (патент на изобретение РФ № 2599476).

2. Разработан способ получения нанопорошка меди из отходов электротехнической медной проволоки, отличающийся тем, что отходы электротехнической медной проволоки, содержащие не менее 99,5 % меди, подвергают электроэрозионному диспергированию в дистиллированной воде при частоте следования импульсов 100...120 Гц, напряжении на электродах 200...220 В и емкости разрядных конденсаторов 25,5...35,5 мкФ, с последующим центрифугированием раствора для отделения наноразмерных частиц от крупноразмерных (патент на изобретение РФ № 2597445).

3. Разработан способ получения медных гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди, отличающийся тем, что в сульфатный электролит меднения вводят наночастицы меди, полученные электроэрозионным диспергированием медных отходов, размерностью 2,5...100 нм в концентрации до 0,1 г на 100 мл электролита (патент на изобретение РФ № 2612119).

4. Установлены закономерности изменения структуры и свойств порошковой меди, полученной при электроэрозионном диспергировании, от свойств рабочей жидкости.

При электроэрозионном диспергировании меди в дистиллированной воде: образуются частицы правильной сферической формы; средний размер частиц составляет 24 мкм; удельная площадь поверхности – 0,2 м<sup>2</sup>/г; основным элементом является медь (99,92 %), количество примесей незначительное (0,08 %); основными фазами является Cu и Cu<sub>2</sub>O.

При электроэрозионном диспергировании меди в керосине осветительном: образуются частицы в основном неправильной формы; средний размер частиц составляет 34 мкм; удельная площадь поверхности – 0,08 м<sup>2</sup>/г; основными элементами являются медь (79,45 %), углерод (17,7 %) и кислород (2,85 %); основными фазами является Cu, Cu<sub>2</sub>O и C.

5. Разработана технология получения пригодных к промышленному применению спеченных образцов, полученных холодным изостатическим прессованием и спеканием в вакууме при 900...1000 °С в течение 1 часа из электроэрозионной меди, полученной в дистиллированной воде. Исследованы свойства спеченных образцов, полученных из электроэрозионной меди холодным изостатическим прессованием и спеканием в вакууме при 900 °С и 1000 °С в течение 1 часа. Установлено, что среднее значение твердости образца, спеченного при 900 °С, составляет 52,1 HV, плотность – 8,25 г/см<sup>3</sup>; основным элементом являются Cu. Установлено, что среднее значение твердости образца, спеченного при 1000 °С, составляет 56,1 HV, плотность – 8,51 г/см<sup>3</sup>; основным элементом являются Cu.

6. Доказано, что введение высокотвердых наночастиц электроэрозионной меди, образующихся при закалке паров металла в рабочей жидкости при диспергировании, способствует повышению твердости гальванического покрытия. При увеличении концентрации наночастиц электроэрозионной меди с 0,03 до 0,05 г / 100 мл электролита среднее значение твердости медного покрытия с наночастицами электроэрозионной меди увеличивается с 290 HV до 316 HV, что выше зна-

чений твердости стандартного медного покрытия на 8,3 % и 15,8 % соответственно.

7. Разработанные технологии и оборудование апробированы и внедрены в ООО «КВАЛИМЕТ» г. Курск, ООО «Росутилизация46» г. Курск. Результаты исследований используются в учебном процессе при чтении лекций, выполнении лабораторных работ, курсовых и выпускных квалификационных работ со студентами и аспирантами в ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» г. Курск.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М.: Metallurgy, 1991. – 205 с.
- 2 Андриевский, Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы: монография / Р.А. Андриевский. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 252 с.
- 3 Анциферов, В.Н. Перспективные порошковые материалы / В.Н. Анциферов. – Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2012. – 117 с.
- 4 Анциферов, В.Н. Порошковое материаловедение. Часть 2: учебное пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. – 442 с.
- 5 Антонов, М.А. Метод порошковой металлургии для спекания изделий из медных порошков / М.А. Антонов // Металлообработка. – 2001. – № 5. – С. 48-49.
- 6 Байрамов, Р.К. Разработка процессов получения высокодисперсных порошков при электроэрозии металлов в водных растворах: дис. ... д-ра тех. наук: 05.16.06 / Байрамов Рамиз Касум оглы. – М., 2010. – 255 с.
- 7 Бальшин, М.Ю. Основы порошковой металлургии / М.Ю. Бальшин, С.С. Кипарисов. – М.: Metallurgy, 1978. – 184 с.
- 8 Бальшин, М.Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М.Ю. Бальшин. – М.: Metallurgy, 1972. – 336 с.
- 9 Буланов, В.Я. Гидростатическое формование порошков / В. Я. Буланов, И.С. Лаппо, В.Н. Анциферов и др. – Екатеринбург: Наука, 1995. – 299 с.
- 10 Вязников, Н.Ф. Применение изделий порошковой металлургии в промышленности / Н.Ф. Вязников, С.С. Ермаков. – Л.: Машгиз, 1960. – 188 с.
- 11 Грацианов, Ю.А. Металлические порошки из расплавов / Ю.А. Грацианов, Б.Н. Путимцев, А.Ф. Силаев. – М.: Metallurgy, 1970. – 248 с.
- 12 Джонс, В.Д. Основы порошковой металлургии. Производство металлических порошков. М.: Мир, 1964. – 224 с.



13 Дорофеев, В.Ю. Межчастичное сращивание при формировании порошковых горячедеформированных материалов [Текст]: монография / В. Ю. Дорофеев, С. Н. Егоров. – М.: Metallurgizdat, 2004. – 150 с.

14 Кипарисов, С.С. Оборудование предприятий порошковой металлургии / С.С. Кипарисов, О.В. Падалко. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с.

15 Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов. – М.: Металлургия, 1980. – 496 с.

16 Кохан, Л.С. Определение условий формообразования при обработке спеченных заготовок из медного порошка ПСМ-1 / Л.С. Кохан, А.В. Шульгин, И.Г. Роверов // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2006. – № 1. – С. 57-59.

17 Кохан, Л.С. Обработка давлением металлических материалов: учебное пособие для вузов / Л. С. Кохан. — М.: МГВМИ, 2009. – 518 с.

18 Кохан, Л.С. Влияние спекания на изменение плотности скомпактированной заготовки из медного порошка ПМС-1 / Л.С. Кохан, А.В. Шульгин // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2007. – № 1. – С. 98-100.

19 Левина, В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе железа, никеля, меди, кобальта методом химического диспергирования [Текст] / Металлургия. – 2006. – № 3. – С. 15-18.

20 Либенсон, Г.А.. Производство спеченных изделий. – М.: Металлургия, 1982. – 256 с.

21 Либенсон, Г.А. Процессы порошковой металлургии. Производство металлических порошков / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий – М.: МИСиС, 2001. – 368 с.

22 Либенсон, Г.А. Производство порошковых изделий: учебник для техникумов / Г.А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

23 Логинов, Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие / Ю.Н. Логинов. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2004. – 136 с.

24 Логинов, Ю.Н. Изготовление полуфабрикатов и изделий из порошков меди и медных сплавов: учебное пособие / Ю.Н. Логинов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – 208 с.

25 Мажарова, Г.Е. Производство изделий из порошков цветных металлов / Г.Е. Мажарова, Г.А. Баглюк, А.В. Довыденкова. – К.: Техника, 1989.– 120 с.

26 Набойченко, С.С. Порошки цветных металлов: справочное изд./ С.С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1997. – 542 с.

27 Ничипоренко, О.С. Порошки меди и ее сплавов / О.С. Ничипоренко, А.В. Помосов, С.С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1988. – 206 с.

28 Ничипоренко, О.С. Распыленные металлические порошки / О.С. Ничипоренко, Ю.И. Найда, А.Б. Медведовский. – К.: Наукова думка, 1980. – 240 с.

29 Номберг, Н.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: Металлургия, 1971 - 134 с.

30 Федорченко, И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справочник / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский. – К.: Наукова думка, 1985. – 624 с.

31 Раковский, В.С. Спеченные материалы в технике / В.С. Раковский. – Москва: Металлургия, 1978. – 231 с.

32 Рожкова, Т.В. Исследование новых способов электроконтактного спекания порошковых материалов / Т.В. Рожкова // Вестник Государственного аграрного университета Северного Зауралья. – 2016. – № 2 (33). – С. 122-129.

33 Рожкова, Т.В. Физико-механические характеристики порошковых материалов на основе меди / Т.В. Рожкова // Вестник Государственного аграрного университета Северного Зауралья. – 2016. – № 1 (32). – С. 150-155.

34 Высокоточные спеченные изделия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/04-0237-00.pdf>

35 УГМК. ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/Part?query=%u0423%u0440%u0430%u0>

43b%u044d%u043b%u0435%u043a%u0442%u0440%u043e%u043c%u0435%u0434%u044c&loc=0&productId=147601 2007 год.

36 Высокоточная металлургия (изделия) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/Public Documents/0716318 .pdf> 2008 год.

37 АО "Уралэлектромедь" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/103355-02.pdf>.

38 Медные порошки: изделия из медных порошков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/04-0175-01.pdf>.

39 Изделия из дисперсно-упрочненной меди [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/04-0243-00.pdf>.

40 Прутки из дисперсно-упрочненной меди [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/04-0241-00.pdf>.

41 Раковский, В.С. Спеченные материалы в технике / В.С. Раковский. – М.: Металлургия, 1978. – 232 с.

42 Самсонов, Г.В. Горячее прессование / Г.В. Самсонов, М.С. Ковальченко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 318с.

43 Буланов, В.Я. Прогнозирование свойств спеченных материалов / В.Я. Буланов, В.Н. Небольсинов. – Екатеринбург: Наука, 1981. – 153 с.

44 Ложечников, Е.Б. Прокатка в порошковой металлургии / Е.Б. Ложечников. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

45 Федорченко, И.М. Основы порошковой металлургии / И.М. Федорченко, Р.А. Андриевский. – Киев: Академиздат АН УССР, 1963. – 420 с.

46 Анциферов, В.Н. Порошковая металлургия и напылённые покрытия [Текст] / В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин, С.С. Кипарисов, В.И. Костиков, А.В. Крупин, В.В. Кудинов, Г.А. Либенсон, Б.С. Митин, О.В. Роман. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.

47 Антропов, Л. И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы [Текст] / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.

48 Быков, В.В. Наногальванические покрытия для восстановления деталей гидрооборудования лесных машин [Текст] / В.В. Быков, И.Г. Голубев, Д.А. Киселев // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 5. – С. 28-29. – ISSN: 2075-0773.

49 Блинков, И.В. Покрытия и поверхностное модифицирование материалов [Текст]: монография / И.В. Блинков, В.С. Челноков. – М.: Учеба, 2003. – 75 с.

50 Бородин, И.Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями [Текст] / И.Н. Бородин. – М.: Машиностроение, 1982. – 141 с.

51 Бородин, И.Н. Порошковая гальванотехника [Текст] / И.Н. Бородин. – М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.

52 Гурьянов, Г.В. Электроосаждение износостойких композиций [Текст] / Г.В. Гурьянов. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 237 с.

53 Гурьянов, Г.В. Антифрикционные и износостойкие электрохимические покрытия [Текст] / Г.В. Гурьянов, Ю.Е. Кисель. – Брянск: БГИТА, 2006. – 121 с.

54 Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы [Текст] / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1972. – 167 с.

55 Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы [Текст] / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

56 Молчанов, В.Ф. Комбинированные электролитические покрытия [Текст] / В.Ф. Молчанов. – Киев: Техника, 1976. – 176 с.

57 Плетнев, О.В. Основы технологии износостойких и антифрикционных покрытий [Текст] / О.В. Плетнев. – М.: Машиностроение, 1988. – 271 с.

58 Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металламатричных гальванических покрытий [Текст] / В.Ю. Долматов, Г.К. Буркат // *Сверхтвердые материалы*. – 2000. – № 1. – С. 84-95.

59 Торопов, А.Д. Получение и свойства композиционных никелевых покрытий с ультрадисперсными алмазами [Текст] / А.Д. Торопов, П.Я. Детков, С.И. Чухаева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – № 3. – С. 14-19.

60 Пат. 2169798 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup>, С 25 D15, С25 D 11/06. Способ получения оксидного композиционного покрытия на алюминии и его сплавах [Текст] / Лунг Б., Буркат Г.К., Долматов В.Ю.; заявители и патентообладатели Б. Лунг, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов. – N 2000104906/02; заявл. 21.02.2000 г.; опубл. 27.06.2001, Бюл. N 18 . - 3 с.: ил.

61 Пат. 2169798 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>, С 25 D 3/22, С 25 D 15/00 . Способ получения композиционного покрытия на основе цинка [Текст] / Лунг Б., Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю.; заявители и патентообладатели Б. Лунг, Г.К. Буркат, В.Ю. Долматов, В.Ю. Сабурбаев. – N 2000104907/02; заявл. 21.02.2000 г.; опубл. 27.06.2001, Бюл. N 18 . - 3 с.: ил.

62 Пат. 2221905 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup>, С 25 D 15/00. Способ получения композиционных покрытий на основе хрома [Текст] / Смирнов П.Н., Голубчик Э.М., Снегирев В.Ю.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр ИМП-МЕТ». – N 2002112490/02; заявл. 13.05.2002 г.; опубл. 20.01.2004, Бюл. N 2 . - 8 с.: ил.

63 Ващенко, С.В. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками [Текст] / С.В. Ващенко, З.А. Соловьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – № 4. – С. 45-48.

64 Кузьмар, И. Композиционные гальванические покрытия на основе серебра для изделий электроники [Текст] / И. Кузьмар, В. Ланин, Н. Пась, А. Хмыль // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – № 6. – С. 58-60.

65 Юдина, Е.М. Повышение ресурса восстановленных деталей сельскохозяйственной техники композиционными гальваническими покрытиями на основе железа: дис. ... к-та тех. наук: 05.20.03 / Технологии и средства технического об-

служивания в сельском хозяйстве / Юдина Елена Михайловна. – Кишинев, 1993. – 232 с.

66 Агеев, Е.В. Восстановление и упрочнение деталей машин композиционными гальваническими покрытиями [Текст]: монография / Е.В. Агеев, В.И. Серебровский, Б.А. Семенихин [и др.] – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2011. – 75 с.

67 Агеев, Е.В. Применение порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов, при восстановлении и упрочнении деталей автотракторной техники композиционными гальваническими покрытиями [Текст] / Е.В. Агеев, В.Н. Гадалов, Б.А. Семенихин [и др.] // Вестник Курской ГСХА. – 2010. – № 4. – С. 73–76.

68 Ковенский, И.М. Металловедение покрытий [Текст] / И.М. Ковенский. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.

69 Шлугер, М.А. Гальванические покрытия в машиностроении [Текст] / М.А. Шлугер. – М.: Машиностроение, 1988. – Т.1. – 278 с.

70 ГОСТ 4960-2009 Порошок медный электролитический. Технические условия [Текст]. Введ. 2010-07-01. – М.: Стандартинформ, 2009. – 16 с.

71 Лазаренко, Б.Р. Электрическая эрозия металлов [Текст] / Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. – М.: Госэнергоиздат, 1944. – 28 с.

72. Левинсон Е.М., Лев В.С. Электроэрозионная обработка металлов. Л.: Лениздат, 1972. 328 с.

73Верхотуров, А.Д. К вопросу создания нового научного направления в области электроэрозионной обработки – электродного материалловедения [Текст] / И.А. Подчерняева, В.И. Иванов, Л.А. Коневцов // Электронная обработка материалов, 2010. – № 5. С. 145–155.

74. Шидловский А.К. Электроэрозионные технологические установки для получения порошков металлов [Текст] / А.К. Шидловский, А.А. Щерба, В.А. Муратов // Электрофизические технологии в порошковой металлургии. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1986. С. 106–108.

75 Повышение качественных показателей и стабилизация электроэрозионного диспергирования металлов с учетом взаимного влияния характеристик источника питания и технологического аппарата / А.К. Шидловский [и др.] // Совершенствование электрооборудования и средств автоматизации технологических процессов промышленных предприятий. Комсомольск-на-Амуре: КнАПИ, 1986. С. 98–99.

76 Байрамов, Р.К. Получение высокодисперсных порошков металлов и их соединений электроискровым диспергированием металлов: монография [Текст] / Р.К. Байрамов. – М: Издательский дом eq МИСиС, 2012. – 80 с.

77 Yshibashi, W. Method of producing pure Alumina by Spark Discharge Process and the Characteristics There of [Текст] / Yshibashi W., Araki T., Kisimoto K., Kuno H. – CeramicsJapan, 1971. – № 6. – P. 461-468.

78 Казекин В.И. Установка для электроэрозионного диспергирования алюминия в воде [Текст] / В.И. Казекин, В.Б. Карвовский, А.А. Щерба // Опыт внедрения и промышленная эксплуатация тепломассообменных аппаратов и реакторов. – 1980. – С. 129–131.

79. Милях А.Н. Особенности управления режимами источников питания установок электроэрозионного диспергирования металлов [Текст] / А.Н. Милях, В.А. Муратов, А.А. Щерба // Проблемы преобразовательной техники. – 1983. – Ч. 5. – С. 201–204.

80. Милях А.Н. Стабилизация режимов объемного электроэрозионного диспергирования металлов [Текст] / А.Н. Милях, А.А. Щерба, В.А. Муратов // Состояние и перспективы развития электротехнологии. – 1985. – Ч. 2. – С. 161–162.

81 Агеев, Е.В. Состав и свойства порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов: монография [Текст] / Е.В. Агеев, Р.А. Латыпов, Б.А. Семенихин, Е.В. Агеева. – Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2011. – 123 с.

82 Агеев, Е.В. Исследование и практическое применение порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов вольфрамсодержащих

твердых сплавов: дис. ... д-ра тех.наук: 05.16.09 / Материаловедение (металлургия) / Агеев Евгений Викторович. – М., 2012. – 250 с.

83 ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия [Текст]. Введ. 1974–01–01. М.: Изд-во стандартов, 1974. – 11 с.

84 ГОСТ 18499-73. Керосин для технических целей. Технические условия. [Текст]. Введ. 1973–03–23. М.: Изд-во стандартов, 1974. – 5 с.

85 ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. Технические условия [Текст]. Введ. 2002–03–01. М.: Изд-во стандартов, 2002. – 8 с.

86 Пат. 2449859, Российская Федерация, С2, В22F9/14. Установка для получения нанодисперсных порошков из токопроводящих материалов [Текст] / Агеев Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный государственный университет. – № 2010104316/02; заяв. 08.02.2010; опубл. 10.05.2012. – 4 с.: ил.

87 Руденко, В.С. Преобразовательная техника [Текст] / В.С. Руденко, В.М. Сенько, И.М. Чиженко. – Киев: Вища школа, 1978. – 424 с.

88 Артамонов, Б.А. Генераторы импульсов для электроэрозионной обработки [Текст] / Б.А. Артамонов, А.И. Круглов, Л.И. Стебаев. – М.: Машиностроение, 1976. – 124 с.

89 Беркович, Е.И. Тиристорные преобразователи повышенной частоты для электротехнологических установок [Текст] / Е.И. Беркович, Г.В. Ивенский, Ю.С. Иоффе, Д.Т. Матчак, В.В. Моргун. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 208 с.

90 Бойко, А.Ф. Тиристорный генератор импульсов для высокопроизводительной электроэрозионной вырезки [Текст] // Электронная обработка металлов. – 1981. – № 2. – С. 78-80.

91 Yshibashi, W. Method of producing pure Alumina by Spark Discharge Process and the Characteristics There of [Текст] / W. Yshibashi, T. Araki, K. Kisimoto, H. Kuno. – Ceramies Japan, 1971. – № 6. – P. 461-468.

92 А.с. 810421 (СССР) МКИ В 23 Р 1/02. Генератор импульсов // Ю.В. Сушилини, Г.А. Москалев. – Опубл. 1981. – Бюл. № 9.



93 А.с. 1134994 СССР, МКИ Н02 М 1/08. Устройство для управления тиристором / А.Н. Милях, А.А. Щерба, В.А. Муратов. – Оpubл. 1935. – Бюл. № 2.

94 А.с. 1197066 СССР, МКИ Н03 К 3/53, В 23 Р 1/02. Генератор импульсов для электроэрозионного диспергирования токопроводящих материалов / А.Н. Милях, А.А. Щерба, В.А. Муратов, Э.В. Горожанкин, В.Б. Карвовский, – Оpubл. 1985. – Бюл. № 45.

95 А.с. 1231582 СССР, МКИ Н03 К 3/53. Тиристорный генератор импульсов для питания технологических аппаратов диспергирования металлов / А.Н. Милях, А.А. Щерба, В.А. Муратов, С.А. Попсуевич, Н.И. Шевченко, В.Б. Карвовский, Э.В. Горожанкин. – Оpubл. 1986. – Бюл. № 18.

96 А.с. 1251300 СССР, МКИ Н03 К 3/53. Тиристорный генератор импульсов / А.Н. Милях, А.А. Щерба, В.А. Муратов. Оpubл. 1986. – Бюл. № 30.

97 ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры. – М.: Стандартинформ, 2009. – 103 с.

98 Спиридонов, А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов [Текст] / А.А. Спиридонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.

99 Агеев, Е.В. Состав и свойства медных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием [Текст]: монография / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова. – Курск: ЗАО Университетская книга», 2014. – 143 с.

100 Агеева, Е.В. Исследование формы и морфологии электроэрозионных медных порошков, полученных из отходов [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Вестник машиностроения. – 2014. – № 8. – С. 73-75.

101 Агеева, Е.В. Исследование распределения микрочастиц по размерам в порошках, полученных электроэрозионным диспергированием медных отходов [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Вестник машиностроения. – 2014. – № 9. – С. 63-65.

102 Агеева, Е.В. Фазовый состав медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Вестник сумского национального аграрного университета. – 2013. – № 10. – С. 213-215.

103 Агеева, Е.В. Оптические исследования спеченных медных электроэрозионных порошков [Текст] / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, Н.М. Хорьякова, А.Н. Семернин, Н.А. Семернин // Механика и технологии. – Тараз. – 2014. – № 4(46). – С. 12-18.

104 Ageeva, E. V. Morphology of Copper Powder Produced by Electrosark Dispersion from Waste [Text] / E.V. Ageeva, N.M. Horyakova, E.V. Ageev // Russian Engineering Research. – 2014. – Vol. 34. – №. 11. – pp. 694-696.

105 Ageeva, E.V. Morphology and Composition of Copper Electrosark Powder Suitable for Sintering / E.V. Ageeva, E.V. Ageev, N.M. Horyakova // Russian Engineering Research, 2015. – Vol. 35. – № 1. – pp. 33-35.

106 Хорьякова, Н.М. Морфология и элементный состав медного порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования [Текст] / Хорьякова Н.М., Малюхов В.С. // Современный материалы, техника и технология: материалы 3-й Междунар. науч.-практич. конф. в 3-х томах. – Курск: ЮЗГУ, 2013. – Том 1. С. 388-390.

107 Хорьякова, Н.М. Применение медных порошков и зависимость их свойств от размеров частиц [Текст] / Хорьякова Н.М., Малюхов В.С. // Перспективное развитие науки, техники и технологии: сб. докладов III-й Междунар. науч.-практич. конф. в 3 томах. – Курск: ЮЗГУ, 2013. – Том 3. – С. 258-362.

108 Агеев, Е.В. Применение медных порошков в производстве и ремонте деталей автомобилей [Текст] / Е.В. Агеев, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Современные автомобильные материалы и технологии: сб. докладов V Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2013. – С. 18-23.

109 Хорьякова, Н.М. Рентгенофазовый анализ концентраций элементов медного порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования их

отходов [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сб. науч. тр. XI-ой Международной науч.-практич. конф. в 4 томах. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Том 4. – С. 288-391.

110 Хорьякова, Н.М. Исследование формы частиц электроэрозионных медных порошков методом растровой электронной микроскопии [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2014. – С. 119.

111 Агеев, Е.В. Электроэрозионный медный порошок, полученный из отходов микроэлектроники [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Физика, электроника и электротехника: материалы Междунар. науч.-технич. конф. – Сумы: Сумский государственный университет, 2014. – С. 18-23.

112 Агеев, Е.В. Возможность переработки медных отходов в порошки электроэрозионным диспергированием [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. XXXVI Междунар. науч.-технич. конф. – Новосибирск: НП «СибАК», 2014. – № 32. – С. 50-55.

113 Хорьякова, Н.М. Использование специальных смазок с содержанием медных порошков в автомобильной технике [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов, Д.А. Проскурин А.Н. Дворников // Инновации, качество и сервис в технике и технологиях: сб. науч. тр. 4-ой Междунар. науч.-технич. конф. в 2 частях. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Ч. 2. – С. 238-242.

114 Хорьякова, Н.М. Порошковые краски и пасты с медными частицами для окраски узлов и деталей автомобилей [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов, А.Н. Дворников, Д.А. Проскурин // Инновации, качество и сервис в технике и технологиях: сб. науч. тр. XXXVI Междунар. науч.-технич. конф. в 2 частях. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Ч. 2. – С. 242-246.

115 Хорьякова, Н.М. Зависимости производительности процесса получения медных порошков в водной среде от электрических параметров установки электроэрозионного диспергирования [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Прогрессивные технологии и процессы: сб. науч. ст. Междунар. науч.-техн. конф. в 2 томах. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Т. 2. – С. 230-233.

116 Латыпов, Р.А. Сравнительный рентгеноспектральный микроанализ медного порошка полученного электроэрозионным диспергированием, и медного порошка ПМС-1 / Р.А. Латыпов, Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова // ЭлектроМеталлургия. – 2017. – № 4. – С.36-40.

117 Агеев, Е.В. Переработка медных отходов в порошки электроэрозионным диспергированием и их аттестация физико-химическими методами [Текст] / Е.В. Агеев, Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Междунар. науч.-практич. конф. – Томск: Национ. Исследов. Томский политехн. ун-т, 2015. – С. 98-100.

118 Хорьякова, Н.М. Морфология и элементный состав медного порошка, полученного методом электроэрозионного диспергирования [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих, В.С. Малюхов // Современные материалы, техника и технология: науч.-практич. журнал. – Курск: ЮЗГУ, 2016. – № 2 (5). – С. 238-243.

119 Хорьякова, Н.М. Определение текучести электроэрозионных медных порошков с помощью воронки [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеева, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих // Перспективное развитие науки, техники и технологий: сб. науч. ст. 6-й Междун. науч.-практич. конф. . – Курск: ЮЗГУ, 2016. – С. 161-164.

120 Хорьякова, Н.М. Определение насыпной плотности медных электроэрозионных порошков с помощью воронки, с целью их применения в автомобильной промышленности [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеева, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих // Современные автомобильные материалы и техноло-

гии: сб. до-кл. VIII Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2016. – С. 433-438.

121 Пат. 2599476 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> В 22 F 9/14, С 22 В 7/00, В 82 В 3/00. Способ получения медного порошка из отходов [Текст] / Агеев Е.В., Хорьякова Н.М., Гвоздев А.Е., Агеева Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2014135563/13; заяв. 02.09.14; опубл. 10.10.16, Бюл. № 28. – 5 с.: ил.

122 Хорьякова, Н.М. Разработка технологии получения электроэрозионных медных наночастиц из отходов [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих // Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе проблемы и перспективы рационального использования. – Т. 3. – № 1. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. ун-т им. Г.Ф. Морозова, – 2016. – С. 520-524.

123 Ageev, E. V. Preparation of copper electroerosion nanopowders from waste of aquatic medium and its validation by physicochemical methods [Text] / E.V. Ageev, I.A. Avilova, N.M. Horyakova // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 770. – pp. 23-27.

124 Пат. 2597445 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> В 22 F 9/14, С 22 В 7/00, С 22 В 15/00, В 82 Y 30/00. Способ получения нанопорошка меди из отходов [Текст] / Агеев Е.В., Хорьякова Н.М., Гвоздев А.Е., Агеева Е.В., Малюхов В.С.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2014135539/02; заяв. 02.09.14; опубл. 10.09.16, Бюл. № 25. – 4 с.: ил.

125 Агеева, Е.В. Рентгеноструктурный анализ порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Р.А. Латыпов, П.И. Бурак // Международный технико-экономический журнал. – 2015. – № 2. – С 59-65.

126 Агеева, Е.В. Состав, структура и свойства медного электроэрозионного порошка, полученного в среде керосина / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, С.В. Пи-

калов, Е.В. Агеев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 4. – С 4-8.

127 Хорьякова, Н.М. Исследования гранулометрического и элементного состава электроэрозионного медно-углеродного порошка, полученного в керосине / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, И.В. Егельский, Д.А. Чумак-Жунь // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. – 2015. – № 4 (17). – С.18.24.

128 Ageeva, E.V. Production of Copper Electroerosion Nanopowders from Wastes in Kerosene Medium [Text] / E.V. Ageeva, E.V. Ageev, N.M. Horyakova, V.S. Malukhov // Journal of nano- and electronic physics. – 2014. – Vol. 6. – № 3. – pp. 03011-1-03013-3.

129 Агеев, Е.В. Получение медных электроэрозионных порошков из отходов в среде керосина [Текст] / Е.В. Агеев, Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XI Междунар. конф. в 2 частях. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – Ч. 1. – С. 85-91.

130 Хорьякова, Н.М. Возможность применения медных электроэрозионных частиц для создания антифрикционных изделий на медной основе [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов, Д.А. Проскурин, А.Н. Дворников, Д.В. Сопия // Современные автомобильные материалы и технологии: сб. док. VI Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – С. 154-158.

131 Хорьякова, Н.М. Медно-углеродные автомобильные материалы: применение и новый метод получения – электроэрозионное диспергирование [Текст] / Н.М. Хорьякова, Д.Н. Зубанов, А.Н. Братков, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих, В.С. Малюхов // Инновации, качество и сервис в технике и технологиях: сб. науч. тр. 5-ой Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2015. – С. 322-325.

132 Агеев, Е.В. Исследование частиц электроэрозионного медно-углеродного порошка, полученного в углеродсодержащей жидкости [Текст] / Е.В.

Агеев, Н.М. Хорьякова, Ю.А. Мальнева // Физика и технология наноматериалов и структур: сб. науч. ст. 2-й Междунар. науч.-практич. конф. – Курск. Юго-Зап. гос. ун-т: ЗАО «Университетская книга», 2015. – Том 1. – С. 319-326.

133 Хорьякова, Н.М. Рентгеноструктурное исследование медно-углеродного электроэрозионного высокодисперсного порошка, пригодного к применению в автомобильной промышленности [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеева, И.В. Хатина, С.А. Свиридов, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих, В.С. Малюхов // Современные автомобильные материалы и технологии: сб. до-кл. VII Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2015. – С. 242-248.

134 Хорьякова, Н.М. Распределение по размерам микрочастиц образца медного порошка, полученного электроэрозионным диспергированием в среде керосина [Текст] // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сб. науч. тр. XII-ой Междун. науч.-практич. конф. в 4 томах. – Курск: ЮЗГУ, 2015. – Том 4. – С. 232-235.

135 Агеева, Е.В. Морфология и элементный состав медных электроэрозионных порошков, пригодных к спеканию [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Вестник машиностроения. – 2014. – № 10. – С 66-68.

136 Агеева, Е.В. Изготовление заготовок из медных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов электротехнической меди и изучение их свойств [Текст] / Е.В. Агеева, Е.В. Агеев, Н.М. Хорьякова // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2014. – № 10. – С 10-13.

137 Хорьякова, Н.М. Сравнительная характеристика морфологии и твердости спеченных образцов из электроэрозионного медного порошка и ПМС-1 / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев, Р.А. Латыпов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. – 2017. – № 1 (22). – С.14-21.

138 Агеева, Е.В. Получение и исследование композиционных медных гальванических покрытий, модифицированных медными электроэрозионными по-

рошками микро- и нанодисперсий: монография / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2016. – 131 с.

139 Агеев, Е.В. Использование медного электроэрозионного нанопорошка в гальванических покрытиях поршневых колец [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Мир транспорта и технологических машин. – 2015. – № 3 (50). – С 24-33.

140 Агеева, Е.В. Исследование физико-механических и трибологических свойств медных гальванических покрытий, полученных с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка / Е.В. Агеева, Р.А. Латыпов, Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 1. С. 35–43.

141 Хорьякова, Н.М. Нанесение гальванических покрытий на изношенные детали автомобилей и их модификация наночастицами и частицами металлов [Текст] / Н.М. Хорьякова, В.С. Малюхов, Д.А. Проскурин, А.Н. Дворников, Д.В. Сопия, Ага Гул Хамед // Современные автомобильные материалы и технологии: сб. докл. VI Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2014. – С. 158-162.

142 Хорьякова, Н.М. Разработка медных гальванических покрытий для поршневых колец, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.В. Агеев // Альтернативные источники энергии в транспортно-технологическом комплексе: проблемы и перспективы рационального использования. – Воронеж: Воронеж. гос. лесотехн. ун-т им. Г.Ф. Морозова, 2015. – Том 1. – Вып. 1. – С. 337-339.

143 Хорьякова, Н.М. Метод электроэрозионного диспергирования как способ получения нанопорошков, пригодных к применению в автомобильной промышленности для модификации медных гальванических покрытий [Текст] / Е.В. Агеев, Н.М. Хорьякова, Д.Н. Зубанов, А.Н. Братков, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плехих, В.С. Малюхов // Информационные технологии и инновации на транспорте: материалы междунар. научно-практ. конф. – Орел: Госуниверситет-УНПК, 2015. С. 303-307.



144 Агеев, Е.В. Медные гальванические покрытия в автомобильной промышленности и их модификация электроэрозионными наночастицами меди [Текст] / Н.М. Хорьякова, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих, В.С. Малюхов // Нанотехнологии: наука и производство. – М: ООО «Издательский дом «Деловая пресса», 2015. – № 2. – С. 59-64.

145 Агеева, Е.В. Получение и исследование наноструктур медных гальванических покрытий деталей автомобилей [Текст] / Е.В. Агеева, Н.М. Хорьякова, Е.А. Маховицкий, Д.О. Плохих, И.В. Хатина, С.А. Свиридов, В.С. Малюхов // Современные автомобильные материалы и технологии: сб. докл. VII Междунар. науч.-технич. конф. – Курск: ЮЗГУ, 2015. – С. 252-259.

146 Пат. 2612119 Российская Федерация, МПК51 С 25 D 15/00, В82 В 3/00. Способ получения медных гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди [Текст] / Агеев Е.В., Хорьякова Н.М., Агеева Е.В.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2015131035/02; заяв. 27.07.15; опубл. 02.03.17, Бюл. № 7. – 14 с.: ил

# ООО «Росутилизация 46»

ИНН/КПП 4632119664/463201001  
 ОГРН 1104632003464, ОКПО 63160526  
 305018, г. Курск, ул. Народная, 7 А

УТВЕРЖДАЮ  
 Генеральный директор  
 Щербаков А.В.  
 2016 г.



## АКТ

### о внедрении результатов интеллектуальной деятельности

В рамках совместной научно-исследовательской работы ООО «Росутилизация46» в лице генерального директора А.В. Щербакова и ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» в лице д.т.н., процессора Е.В. Агеева и аспиранта Н.М. Хорьяковой в соответствии с патентом 2599476 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> С 22 В 7/00, В 82 В 3/00 (Способ получения медного порошка из отходов / Агеева Е.В., Агеев Е.В., Хорьякова Н.М., Гвоздев А.Е.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2014135563/13; заяв. 02.09.14; опубл. 27.06.16, Бюл. № 9; приоритет 02.09.14) был разработан технологический процесс переработки отходов меди электроэрозионным диспергированием.

Разработанный технологический процесс переработки отходов меди отличается от известных промышленно применяемых безотходностью, малотоннажностью и отсутствием экологических проблем.

От ООО «Росутилизация46»



Ахунов Р.И.


От ЮЗГУ:

Руководитель НОЦ «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», д.т.н.



Агеев Е.В.

Аспирант



Хорьякова Н.М.

Продолжение приложения А

# ООО «КВАЛИМЕТ»

ИНН 4632190307, КПП 463201001, ОГРН 1144632005451  
305005, г. Курск, ул. В. Клыкова, д. 86, оф. 15



Генеральный директор  
В.Ю. Карпенко  
2016 г.

АКТ

о внедрении результатов интеллектуальной деятельности

В рамках совместной научно-исследовательской работы ООО «КВАЛИМЕТ» в лице генерального директора В.Ю. Карпенко и ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ) в лице д.т.н., процессора Е.В. Агеева и аспиранта Н.М. Хорьяковой в соответствии с патентом 2597445 Российская Федерация, МПК<sup>51</sup> В 22 F 9/14, С 22 В 7/00, С 22 В 15/00, В 82 Y 30/00 (Способ получения нанопорошка меди из отходов / Агеев Е.В., Хорьякова Н.М., Гвоздев А.Е., Агеева Е.В., Малюхов В.С.; заявитель и патентообладатель Юго-Западный гос. ун-т. – № 2014135539/02; заяв. 02.09.14; опубл. 10.09.16, Бюл. № 25) были получены металлические нанопорошки меди.

Экономический расчет показал, что стоимость полученных медных нанопорошков в три раза ниже промышленно изготавливаемых.

От ООО «КВАЛИМЕТ»

От ЮЗГУ  
Руководитель НОЦ «Порошковая  
металлургия и функциональные  
покрытия», д.т.н.

Аспирант

Емельянов И.П.

Агеев Е.В.

Хорьякова Н.М.

3960

24.10.16

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2599476

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОГО ПОРОШКА ИЗ  
ОТХОДОВ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Юго-Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014135563

Приоритет изобретения 02 сентября 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 15 сентября 2016 г.

Срок действия патента истекает 02 сентября 2034 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев



3964

18.09.16

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2597445

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА МЕДИ ИЗ  
ОТХОДОВ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования "*  
*Юго-Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014135539

Приоритет изобретения 02 сентября 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Российской Федерации 22 августа 2016 г.

Срок действия патента истекает 02 сентября 2034 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев

4148

17.03.17

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2612119

**Способ получения медных гальванических покрытий,  
модифицированных наночастицами электроэрозионной  
меди**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования "Юго-  
Западный государственный университет" (ЮЗГУ) (RU)*

Авторы: *Агеев Евгений Викторович (RU), Хорьякова Наталья  
Михайловна (RU), Агеева Екатерина Владимировна (RU)*

Заявка № 2015131035

Приоритет изобретения 27 июля 2015 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 27 июля 2035 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Исаев* Г.П. Исаев

## Приложение В – Акт внедрения в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

02

2018 г.

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Материалы научно-исследовательской работы аспиранта кафедры автомобилей, транспортных систем и процессов Хорьяковой Н.М. «Разработка ресурсосберегающего способа получения порошковой меди электроэрозионным диспергированием» используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет» при изучении дисциплин:

– «Ресурсосбережение на автомобильном транспорте» (2 курс очной формы обучения направления подготовки магистра 23.04.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»);

«Современные автомобильные материалы» (2 курс очной формы обучения направления подготовки магистра 23.04.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»).

Начальник  
учебного отдела, к.и.н.

Третьяк А.С.

Зав. кафедрой автомобилей,  
транспортных систем и процессов,  
к.т.н. доцент

Алтухов А.Ю

Аспирант

Хорьякова Н.М.